

# COUCHES AUTO-ASSEMBLÉES COMME INTERFACES DES DISPOSITIFS ÉLECTROLUMINESCENTS ORGANIQUES

THÈSE N° 2564 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SB SECTION DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Michel CARRARA**

ingénieur chimiste diplômé EPF

de nationalité suisse et originaire de Chavannes-près-Renens (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. M. Grätzel, directeur de thèse

Prof. J.-N. Chazalviel, rapporteur

Dr F. Nüesch, rapporteur

Dr R. Steiger, rapporteur

Prof. L. Zuppiroli, rapporteur

Lausanne, EPFL  
2002



« Dieu a fait un nœud que l'homme cherche à dénouer  
avec deux mains : la Philosophie et la Science. »

Victor Hugo (*Faits et croyances*)

Aux deux femmes de ma vie...  
sans qui ce travail n'existerait pas :  
Ma maman & Sandra



# Remerciements

---

Il est d'usage de commencer les remerciements par la partie officielle de ceux-ci... je me plierai donc aux usages faut-il pour cela froisser quelques susceptibilités, n'est-ce pas M<sup>lle</sup> S ?

Je tiens en premier lieu à montrer ma gratitude au professeur **Libero Zuppiroli** pour m'avoir donné la chance de faire ce travail de thèse hors du milieu naturel où celle-ci aurait dû se dérouler, c'est-à-dire en Chimie. Mon immersion de 4 ans dans ce monde étrange qu'était l'Institut de Génie Atomique m'a beaucoup appris.

Je remercie aussi le professeur **Michael Grätzel** pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse, ses conseils lors de la rédaction de ce manuscrit m'ont été fort utiles.

Il ne faut, bien sûr, pas que j'oublie le Dr **Frank Nüesch** sans qui ce travail n'aurait pas eu la même qualité. Ses conseils et ses idées m'ont permis de progresser de manière fulgurante.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté ce manuscrit, le professeur **Jean-Noël Chazalviel**, le Dr **Rolf Steiger** et le président de ce jury, le professeur **Pierre Vogel**. Leurs commentaires sur mon travail m'ont permis de corriger passablement de points de détails.

La secrétaire de la section Chimie Mme **Anita Schori** est une femme sans qui je n'aurais jamais surmonté les embûches lors de mon parcours à l'EPFL... merci Anita de ton soutien et de ton aide, tu es une perle !

Les secrétaires de l'ex-IGA, Mmes **Monique Bettinger** et **Sigrid Lovato** et l'actuelle secrétaire du LOMM, Mme **Caroline Pletscher** sont les pierres angulaires de toutes démarches au sein de l'EPFL... merci à toutes de m'avoir si souvent aidé et guidé.

Les techniciens de l'ex-IGA, dont les aptitudes sont indispensables au bon fonctionnement de notre petit monde... merci à **Philippe Bugnon, Alessandro Ichino, Gérald Benney, Antonio Gentile & Michel Longchamp**.

Les membres de l'ancien Laboratoire de Physique des Solides Semi-Cristallins (actuellement le Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires) ont été tout aussi indispensables pour l'accomplissement de cette thèse. Merci à :

**Michel Schär** pour son aide dès qu'un problème technique se pose.

**Detlef Berner** dont les conseils me furent précieux.

**Jean-David Picon**, bienvenu et merci pour les longues discussions.

**Anver Aziz** : namaste !

Les membres de l'actuel groupe de **László Forró** et de l'ex-IGA :

**Sybilie Crevoiserat, Lise Donzel, Thiên-Nga Lê, Edina Ljubović, Magdalena Parlinska, Jian Yang, Richard Gaál, Slaven Garaj & Jean-Paul Salveta**, merci pour les moments de détente !

Aux anciens du LSSC ... des amis pour la plupart :

**Sylvie Goncalves-Conto**, sans toi, jamais je n'aurais compris quoi que ce soit, tu es vraiment un être à part. Ton exil neuchâtelois ne t'effacera jamais de mon cœur. Kenavo KAERENN !  
« An neb a zouj a gar ».

**Lynda Si-Ahmed**, merci d'avoir été celle qui m'a ouvert le chemin. Sans ton passage à l'IGA, ma thèse n'aurait pas eu de raison d'être.

**Nadine Donzé-Jobin**, merci « radio couloir » pour les moments de détente et tes conseils en chimie. Ton rire si célèbre résonne encore à l'Arcadie !

**Nataša Cegar**, nos chemins ne se sont pas croisés longtemps et ta disparition brutale au large d'Halifax laisse une impression de gâchis... repose en paix !

**Didier Michoud**, c'est avec un plaisir immense que je te remercie... tu m'as permis d'aller jusqu'au bout ! Tes commentaires sur mon travail m'ont permis de progresser ! Ton aide lors de la rédaction de ce manuscrit a été très précieuse.

**Richard Clergereaux**, tu n'ignores plus comment mettre des gants et de m'avoir fait partager cette expérience était un réel plaisir ! Merci aussi pour tes connaissances que tu fais partager sans compter ! Et du temps que tu as consacré à corriger mon travail.

**Christophe Garnier**, le jeune ingénieur que tu es, sait maintenant se servir d'une machine à café ! Merci pour la bonne humeur et les heures passées ensemble à colmater des fuites.

Et aussi **Michel Carrard, Renan Fuhrmann, Carsten Lejbølle & Edouard Tutiš**.

Finalement, merci à **Alain Razaname** de l'ICO, sans qui, j'aurais eu toutes les peines du monde à caractériser les produits chimiques synthétisés lors de ce travail.

Last but not least... ceux qui m'ont soutenu durant 4 ans... ma famille & mes amis :

**SANDRA**, à Toi à qui ce travail est dédié, merci pour tout, sans Toi, rien n'aurait été possible ! Cette thèse t'appartient autant qu'à moi, mieux même, elle est tienne. JTM !

**Ma sœur & sa famille (JF, Nana & Jéré)**, ma **maman** et mon **père**... je ne serais pas celui que je suis, sans eux. En particulier, merci à JF pour son aide et ses compétences informatiques. Merci aussi à ma maman pour avoir supporté tout ce que je lui ai fait endurer durant ces 4 années !

**Adonella**, Grazie mille Ado! Ton amitié est un cadeau du Ciel !

**Gilles** : le Jedi des temps nouveaux, maniant le laser encore mieux que la queue de billard... le jeune Docteur que tu es m'a appris à respirer avec mon œil interne et à contrôler le côté obscur du fluide, merci donc ! :-)

**Pupuce & Christophe**, la distance n'abolit pas l'amitié, ni l'importance de votre soutien.

**Sissi**, acuma matata, Sister ! Merci de m'avoir écouté pendant des heures.

Les piliers de l'Arcadie du LPAS, **Carine, Arnaud, Christophe, Benjamin, François** merci pour la bonne humeur lors des pauses café. L'Arcadie n'a plus de secrets pour certains d'entre vous... et c'est si agréable de boire un café en votre compagnie.

Certains des étudiants dont j'ai croisé le parcours ont aussi leur place ici :

**Séverine**... sans le savoir, tu as été certainement l'un des soutiens les plus importants lors de la rédaction de ce manuscrit... ton sourire a très souvent effacé mon découragement ! :o\*

**Marina**, que deviens-tu ?

**Véronique, Violaine & Mathias**, merci pour votre bonne humeur.

Mes petits camarades « foirumeurs » : **Patou :-)**, **Angel, Odace, Pascalinette, Laulau B, Drelin, Philou, Olivier, Hervé**... ;o) :o) Pour les soirées passées à parler d'autre chose que de mon travail.





## Version abrégée

---

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont parmi les technologies futures les plus prometteuses pour la fabrication d'écrans plats bons marchés et de grande taille. Bien que les OLED fournissent déjà des performances largement supérieures en terme d'intensité de lumière à celles des dispositifs à base de cristaux liquides (LD), elles ont un défaut majeur qui limite leur mise sur le marché ; elles se dégradent trop vite. Parmi les facteurs agissant sur la performance des OLED, les interfaces jouent un rôle clef. Le présent travail a pour but de développer des interfaces stables en appliquant des monocouches auto-assemblées aux électrodes.

Les monocouches d'acides benzoïques substitués en *para*, obtenues par la méthode classique d'auto-assemblage en solution, ont été caractérisées par des isothermes de Langmuir. Les expériences ont montré que les couches sont compactes, mais que la liaison « adsorbat - surface » est faible, de l'ordre de  $-5,7 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  sur l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de  $-10,6 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  sur l'aluminium. Ces molécules ont permis d'augmenter d'environ 0,2 eV le potentiel de surface de l'anode et de diminuer d'environ 0,2 eV celui de la cathode d'aluminium. Cette méthode, bien que donnant des résultats corrects, présente plusieurs désavantages liés à l'utilisation d'un solvant, c'est pourquoi une nouvelle façon de faire l'auto-assemblage a été développée : la réalisation des monocouches à partir de la phase vapeur.

Les greffages faits avec cette nouvelle méthode ont permis d'augmenter le potentiel de surface de l'ITO jusqu'à 1,4 eV et de diminuer celui de l'aluminium de 0,9 eV en employant les mêmes molécules que celles utilisées en solution. Un autre avantage de cette technique est le temps de formation des monocouches. Une seule minute est nécessaire, ce qui est considérablement plus court que dans le cas traditionnel où il faut plus de 12 heures. De plus, il semble que dans les conditions propres à la méthode sous vide, l'effet sur le potentiel de surface ne dépende que de la molécule et pas de la surface, ni du potentiel initial. Finalement, cette

méthode a permis de distinguer toutes les composantes dipolaires intervenant dans la variation du potentiel de surface des électrodes.

L'interface entière, composée de la couche auto-assemblée couverte par un matériau électro-actif a été étudiée. Le matériau organique écrante en partie le dipôle de la monocouche en se polarisant sous l'effet des champs créés par les molécules dipolaires greffées. Lorsque le potentiel de surface initial de l'électrode modifiée a une valeur éloignée de celle des orbitales frontières du matériau organique, la variation de la mesure lors du dépôt ne vient que du matériau électro-actif lui-même. Cette variation est plus faible dans le cas d'une diamine substituée apolaire, l' $\alpha$ -NPD (au maximum de 0,3 eV) que dans le cas d'un complexe d'aluminium courant, l' $\text{Alq}_3$ , qui possède un dipôle permanent et ainsi la variation peut aller jusqu'à 0,7 eV. Par contre, si le potentiel de surface est proche du niveau énergétique des orbitales frontières, un transfert de charge spontané peut se produire en plus entre l'électrode et le matériau électro-actif. Ceci augmente considérablement la variation du potentiel mesurée lors du dépôt de l'organique. Avec l' $\alpha$ -NPD, cela peut aller jusqu'à 0,6 eV et dans le cas de l' $\text{Alq}_3$  jusqu'à 0,9 eV. Pour pallier ces effets négatifs nous avons utilisé des espaceurs aliphatiques. Ces molécules possèdent entre le groupe d'attachement et le cœur conjugué de la molécule une chaîne saturée. Leur effet positif est considérable : ils peuvent diminuer l'écrantage par le matériau électro-actif de la couche dipolaire adsorbée et empêcher le transfert de charge induit par la force image.

A la suite de cette étude très fondamentale de l'interface, il nous fallait valider la méthode des couches auto-assemblées du point de vue des dispositifs homopolaires et bipolaires. En particulier des dispositifs à courant d'électrons ont été étudiés en utilisant une cathode d'aluminium, modifiée ou non. Pour l'étude de l'injection de courant de trous, à partir de l'anode d'ITO modifiée ou non, des dispositifs homopolaire et bipolaires ont aussi été conçus. Les résultats montrent clairement l'abaissement du seuil de fonctionnement en utilisant des couches auto-assemblées appropriées. Les raisons de cet abaissement sont nombreuses : la meilleure adéquation des niveaux énergétiques grâce au dipôle permanent des adsorbats, l'effet « isolant » des chaînes aliphatiques de certaines des molécules utilisées ou encore l'amélioration de la morphologie des films.

# Abstract

---

Organic light emitting devices (OLED) are among the most promising future technologies for the manufacture of flat and inexpensive displays. Although OLEDs provide already much higher brightness as compared to liquid crystals devices (LCD), they have a major drawback which limits their industrialisation; they are degrading too quickly. Among the factors acting on the performance of OLEDs, interfaces play an important role. The purpose of this work is to develop stable interfaces by using self-assembled monolayers at the device electrodes.

Monolayers of *para* substituted benzoic acids, grown by the traditional method of self-assembly in solution, were characterised by Langmuir isotherms. The experiments showed that the layers are compact, but the binding between the surface and the adsorbed molecule is weak:  $-5,7 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  on indium tin oxide (ITO) and  $-10,6 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  on aluminium. These molecules allowed to increase the anode surface potential by 0,2 eV and to decrease the one of the cathode by -0,2 eV. Although giving encouraging results, this method has several disadvantages related to the use of a solvent. This is one reason why a new way of growing self-assembled monolayers was developed, the self-assembly from vapour phase.

This new grafting method made it possible to increase the surface potential of ITO by 1,4 eV and to decrease the one of aluminium by 0,9 eV using the same molecules as in solution. Another advantage of this technique is the short growing time of the monolayers. Only one minute is necessary to graft the electrode which is considerably shorter than for the traditional technique where 12 hours are necessary. Moreover, it seems that under clean vacuum conditions, the effect on the surface potential depends only on the molecule and not on the surface composition, nor on the initial potential. Finally, this method allowed to discriminate between the different dipole contributions involved in the surface potential modification by the self-assembled monolayers.

In a further step, the extended electrode interface consisting of the self-assembled layer covered by an electroactive material was studied. It appears that the organic material partly screens the monolayer dipole moment due to its polarisability. When the initial electrode surface potential of the modified electrode is far apart from the highest occupied or the lowest unoccupied molecular orbitals of the organic material, no charge transfer is expected and the variation in the surface potential comes only from the polarisability of the material. This variation is weaker in the case of a non-polar substituted diamine,  $\alpha$ -NPD (the maximum is 0,3 eV) than in the case of the widely used aluminium complex,  $\text{Alq}_3$ , which has a permanent electrical dipole and thus can induce shifts up to 0,7 eV. On the other hand, if the surface potential is close to the energy level of the occupied or unoccupied molecular orbitals, spontaneous charge transfer can occur between the electrode and the organic material. This increases considerably the measured potential variation during the deposition of the electroactive material. With  $\alpha$ -NPD, variations of 0,6 eV are observed and in the case of  $\text{Alq}_3$  shifts are as important as 0,9 eV. Those negative effects can be decreased by the use of an aliphatic chain between the attachment group and the aromatic cycle in the adsorbed molecules. This positive effect is considerable: it can decrease the electrostatic screening of the adsorbed dipole layer by the electroactive material and prevent the charge transfer induced by the image force effect.

Finally, homopolar and bipolar devices were studied to investigate the effect of self-assembled monolayers on the device characteristics. In particular, "electron-only" devices were studied using a grafted or a bare aluminium cathode. To study the injection of holes, homopolar and bipolar devices were conceived, having a grafted or a bare ITO anode. The results clearly demonstrate the decrease of the threshold voltage by using suitable self-assembled monolayers. The reasons for this decrease are numerous: improved alignment of the energy levels due to the permanent electrical dipole of the adsorbates, insulating spacer effect due to the aliphatic chains of some of the molecules and improvement of film morphology.

# Table des matières

---

Version abrégée	I
Abstract	III
Table des matières	V
Liste des abréviations et des symboles	IX
Introduction générale	1
Chapitre I Introduction, l'électroluminescence organique	3
I.1 Petit historique	3
I.2 Principes	4
Définitions des grandeurs utilisées	4
L'électroluminescence organique et les diodes	4
L'injection des porteurs de charge	6
Le transport des charges	7
L'émission de lumière	7
Les rendements	8
L'évolution et la fiabilité des OLED	9
I.3 Les matériaux courants	13
Les électrodes	13
Les matériaux électroluminescents	15
Les transporteurs de trous	16
Les transporteurs d'électrons	17
I.4 Les phénomènes à l'interface « électrode – organique »	18
Les modifications de l'interface « électrode – organique »	18
La morphologie des films déposés	20
La force image	23
I.5 Objectifs de ce travail	24

Chapitre II Le greffage en solution	27
II.1 La description du processus	28
II.2 Isotherme de Langmuir	29
Les molécules utilisées	32
Mesures effectuées	30
L'enthalpie libre d'adsorption	35
II.3 Mode de liaison	36
II.4 Sonde de Kelvin	39
Mesures effectuées	40
II.5 Résultats et discussion	43
Le dipôle à la surface	43
Traitement par rapport à l'acidité	48
II.6 Conclusions	50
Chapitre III Le greffage sous vide : vers l'application technologique	51
III.1 La description du processus	52
III.2 Isotherme de Langmuir	53
Développement de l'isotherme	53
Les molécules utilisées	54
Estimation des temps de greffage et des doses pour les acides benzoïques	56
III.3 Conditions expérimentales	59
III.4 Sonde de Kelvin	60
Mesures effectuées	60
III.5 Qualité et stabilité des couches	63
Effet des couches supplémentaires	63
Stabilité temporelle des monocouches	65
III.6 Discussion des résultats	66
Corrélation avec le dipôle	66
Détermination des taux de recouvrement	69
Comparaison avec le greffage en solution pour l'ITO	70
Comparaison avec le greffage en solution pour l'aluminium	71
Les taux de recouvrement	73
III.7 Conclusions	74

Chapitre IV L'étude de l'interface « électrode - organique »	77
IV.1 Les molécules utilisées	78
Les molécules commerciales	78
Les molécules synthétisées	79
IV.2 Les matériaux électro-actifs utilisés	84
IV.3 Conditions expérimentales	87
IV.4 L'interface « ITO – organique »	87
La phtalocyanine de cuivre (CuPc)	87
Les acides benzoïques	91
Les espaceurs de la famille « BA »	94
Les espaceurs de la famille « ABA »	96
IV.5 L'interface aluminium - organique	98
Le fluorure de lithium	98
Le dipôle de l'Alq <sub>3</sub>	99
Les acides benzoïques	100
Les espaceurs de la famille « BA »	102
Les espaceurs de la famille « ABA »	103
IV.6 Discussion des résultats	104
Comparaison des résultats sur l'aluminium et sur l'ITO	104
Résultats sur l'ITO	105
Résultats sur l'aluminium	106
IV.7 Conclusions	107
Chapitre V Les dispositifs électroluminescents organiques	109
V.1 Les diodes modifiées en solution	110
Conditions expérimentales	111
Les matériaux électro-actifs utilisés	112
Les dispositifs avec les acides benzoïques	114
Les dispositifs avec les bicarbazoles	115
V.2 Les diodes modifiées sous vide	117
Conditions expérimentales	117
Les matériaux utilisés	118
Les dispositifs « electron only » avec les acides benzoïques	119
Les dispositifs « electron only » avec les espaceurs	120
Les diodes électroluminescentes organiques avec les acides benzoïques	121

Les diodes électroluminescentes organiques avec les espaceurs « BA »	122
Les diodes électroluminescentes organiques avec la famille « NBA »	123
V.3 Discussion des résultats	125
Les résultats avec les acides benzoïques	125
Les résultats avec les espaceurs	127
Comparaison vide et solution	127
V.4 Conclusions	128
<b>Chapitre VI Conclusion générale</b>	<b>129</b>
Annexe I Le développement de l'isotherme de Langmuir	131
A1.1 L'isotherme en solution	131
A1.2 L'isotherme sous vide	134
Annexe II La sonde de Kelvin	135
Annexe III Exemple de calcul d'incertitude	139
Annexe IV Caractérisation chimique des produits	143
AIV.1 L'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique (ABA-C <sub>2</sub> )	144
AIV.2 L'acide 6-(4-méthoxyphényl)hexanoïque (ABA-C <sub>5</sub> )	146
AIV.3 L'acide 11-(4-méthoxyphényl)undécanoïque (ABA-C <sub>10</sub> )	148
Curriculum Vitæ	151
Liste des publications	152



# Liste des abréviations et des symboles

	Symbole	Unités
<b>A</b>		
Absorbance	A	-
Acide 11-(4-methoxyphenyl) undecanoïque	ABA-C <sub>10</sub>	
Acide 11-phenylundecanoïque	BA-C <sub>10</sub>	
Acide 3-(4-methoxyphenyl)propionique	ABA-C <sub>2</sub>	
Acide 3-phenylpropionique	BA-C <sub>2</sub>	
Acide 6-(4-methoxyphenyl)hexanoïque	ABA-C <sub>5</sub>	
Acide 6-phenylhexanoïque	BA-C <sub>5</sub>	
Acide benzoïque	BA	
Acide bicarbazolyl-N,N'-dihexanoïque	Cz-C <sub>5</sub>	
Acide bicarbazolyl-N,N'-dipropionique	Cz-C <sub>2</sub>	
Acide bicarbazolyl-N,N'-diundecanoïque	Cz-C <sub>10</sub>	
Acide p-bromobenzoïque	BBA	
Acide p-cyanobenzoïque	CBA	
Acide p-diméthylaminobenzoïque	AmBA	
Acide p-méthoxybenzoïque	ABA	
Acide p-nitrobenzoïque	NBA	
Affinité électronique	$\chi_0$	eV
Angle	$\beta_e$	radian

## B

Bis-(8-hydroxyquinolate) de zinc

 $\text{Znq}_2$ 

## C

Charge

Q

C

Charge élémentaire

q

 $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ 

Coefficient d'extinction molaire

 $\epsilon_{\text{mol}}$  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 

Concentration du soluté

c

 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 

Constante d'équilibre d'adsorption

 $K_{\text{ads}}$  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Constante d'équilibre de l'acide benzoïque

 $K_{\text{a}}^0$ 

-

Constante d'équilibre de l'acide substitué

 $K_{\text{a}}$ 

-

Constante de Boltzmann

 $k_{\text{B}}$  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 

Constante de Hammett

 $\sigma$ 

-

Constante de réaction

 $\rho$ 

-

Constante des gaz parfaits

R

 $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Constante de vitesse de l'acide benzoïque

 $k_0$  $\text{s}^{-1}$ 

Constante de vitesse de l'acide substitué

k

 $\text{s}^{-1}$ 

Constante de vitesse d'adsorption

 $k_{\text{ads}}$  $\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Constante de vitesse de désorption

 $k_{\text{des}}$  $\text{s}^{-1}$ 

Courant électrique

 $i_{\text{e}}$ 

A

Cristal liquide

LC

## D

Densité de molécules

N

 $\text{m}^{-3}$ 

Diodes électroluminescentes inorganiques

LED

Diodes électroluminescentes organiques

OLED

Dipôle

 $\mu$  $\text{D} (1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$ 

Dipôle de groupe

 $\mu_{\text{groupe}}$ 

D

Dipôle du groupe d'attachement

 $\mu_{\text{acide}}$ 

D

Dipôle du corps de la molécule

 $\mu_{\text{corps}}$ 

D

Dipôle expérimental

 $\mu_{\text{surface}}$ 

D

Dipôle supplémentaire dû à la déprotonation

 $\mu_{\text{H}}$ 

D

Différence de potentiel

 $\Delta W$  $\text{eV} (1\text{eV} = 96,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 

Distance

r

m

Dose

Dose

 $\text{L} (1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s})$

## E

---

Efficacité lumineuse	$\eta_l$	$\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$
Énergie d'interaction moyenne	$E$	J
Énergie potentielle	$E(r)$	J
Enthalpie d'adsorption	$\Delta H_{\text{ads}}^0$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie libre d'adsorption	$\Delta_{\text{ads}}G^0$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropie d'adsorption	$\Delta S_{\text{ads}}^0$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

## F

---

Flux lumineux	$P_v$	lm
Force	$F_x$	N

## I

---

Intensité incidente	$I_0$	-
Intensité transmise	$I$	-

## L

---

Libre parcours moyen	$L_x$	m
Longueur du chemin optique	$d$	1 cm

## M

---

Masse	$m$	kg
Microscopie électronique à balayage	MEB	
Monocouche auto-assemblée	SAM	

## N

---

Niveau de Fermi	$\epsilon_x$	eV
Nombre d'électrons	$n_e$	-
Nombre de molécules adsorbées	$n_{\text{ads}}$	mole

Nombre de molécules adsorbées à saturation	$n^0$	mole
Nombre de molécules adsorbées par unité de temps	$n(t)$	mole
Nombre de photons	$n_{ph}$	-
Nombre total de molécules adsorbées	$n_{ads}(t)$	mole
<i>N,N'</i> -diphenyl- <i>N,N'</i> -bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine	$\alpha$ -NPD	

## O

---

Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie	HOMO
Orbitale moléculaire vide de plus basse énergie	LUMO
Oxyde d'indium et d'étain	ITO

## P

---

Permittivité	$\epsilon$	$F \cdot m^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0$	$8,85 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$
Phtalocyanine de cuivre	CuPc	
Polarisabilité volumique	$\alpha'_2$	$m^3$
Potentiel	$V$	V
Potentiel de surface	$\phi$	eV
Potentiel de surface expérimental	$\phi_{exp}$	eV
Potentiel initial	$\phi_{initial}$	eV
Pression partielle	$p$	Torr
Pression de vapeur saturante	$p_{sat}$	Torr

## R

---

Rendement quantique externe	$\eta_{ext}$	-
-----------------------------	--------------	---

## S

---

Section efficace	$\sigma_x$	$m^2$
Spectroscopie de photoémission ultraviolette	UPS	
Surface	A	$m^2$

## T

---

Taux d'occupation	$\theta$	-
Tension électrique	$U_e$	V
Tension superficielle	$\gamma$	$N \cdot m^{-1}$
Tétrahydrofurane	THF	
Tétrahydrothiofène	THT	
Temps	$t$	s
Temps spécifique	$\tau$	s
Température	$T$	K
Tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium	Alq <sub>3</sub>	

## V

---

Vitesse dans la direction x	$v_x$	$m \cdot s^{-1}$
Vitesse d'adsorption	$v_{ads}$	$L^{-1} \cdot s^{-1}$
Vitesse de désorption	$v_{des}$	$s^{-1}$



# Introduction générale

---

L'attribution du Prix Nobel de Chimie 2000 aux Professeurs A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa pour la découverte des polymères conducteurs en 1977 [1] est une reconnaissance de l'importance des matériaux électro-actifs organiques pour l'avenir de nos sociétés. Ceux-ci constituent à présent un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens.

Les principaux fabricants d'écrans investissent massivement afin d'augmenter leur production d'écrans à électroluminescence (EL) organique. Le marché mondial de ces écrans devrait atteindre 10'000 milliards de yens (94,4 milliards d'euros) en 2005. Entre 10 et 20% des appareils équipés actuellement d'écrans à cristaux liquides (LCD) intégreront dans quelques années des écrans à EL organique. Il s'agit principalement des appareils possédant un écran de petite taille [2].

La société japonaise NEC et la société coréenne Samsung SDI [3] ont prévu d'investir 50 milliards de yens (472 millions d'euros) sur une période de 5 ans dans la création d'une société en participation. Elle sera basée en Corée du Sud et assure la production industrielle d'écrans à EL organique depuis l'automne 2001. Tohoku-Pioneer [4] et Sharp se sont également associés afin d'investir 45 milliards de yens (424 millions d'euros) dans la production d'écrans à EL organique. Par ailleurs, d'autres sociétés japonaises ont décidé d'entrer sur ce nouveau marché. Toshiba et Sanyo proposent des écrans de ce type à partir de 2002, suivis par Sony en 2003.

---

[1] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid A.G.; Chiang C.K. & Heeger A.J. "Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene, (CH) $X$ " *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1977) 578-580.

[2] Vigie Opto-Electronique numéro 65 (2001).

[3] <http://www.pcmaintenant.com/sql/article.php?sid=231>

[4] <http://www.pioneerelectronics.com/Pioneer/CDA/CompanyOverview/PressDetails/0,1479,1727,00.html>

Ainsi, le domaine de l'électroluminescence organique est un pôle de recherche fondamentale et appliquée d'avenir. Le travail présenté ici s'inscrit dans cette démarche.

Voici le plan de ce travail ainsi que les résumés des chapitres principaux.

### **Chapitre I : Introduction, l'électroluminescence organique**

Après une brève introduction sur le fonctionnement et la structure des diodes électroluminescentes organiques, le principal sujet d'étude de ce travail, l'interface « électrode – organique », sera détaillé. En effet, ces dispositifs ultra minces peuvent être schématisés comme une succession d'interfaces dont le fonctionnement peut changer drastiquement en fonction de la qualité de celles-ci.

### **Chapitre II : Le greffage en solution**

Afin de contrôler la qualité de l'interface « électrode – organique » une première méthode d'auto-assemblage d'une monocouche de molécules organiques sera présentée. Le greffage en solution d'une surface par une couche de molécules adsorbées est effectivement une technique qui permet de modifier les propriétés de celle-ci. Ce chapitre présentera les résultats obtenus avec des molécules modèles, afin de comprendre les phénomènes en jeu.

### **Chapitre III : Le greffage sous vide, vers l'application technologique**

Une nouvelle méthode de fabrication des monocouches auto-assemblées sera décrite et appliquée dans ce chapitre : le greffage sous vide. En effet, modifier une électrode en solution est une technique posant des difficultés pour l'application technologique. L'utilisation de solvant et les temps de greffage sont un problème de taille pour l'application industrielle des monocouches adsorbées sur les électrodes. Sous vide, ces inconvénients majeurs sont éliminés.

### **Chapitre IV : L'étude de l'interface « électrode – organique »**

Une couche adsorbée sur une électrode influence les propriétés de surface de celle-ci, mais son effet se répercute aussi sur le matériau déposé par-dessus. Ce chapitre présentera une étude de l'influence du greffage sur les niveaux d'énergie de molécules électro-actives très couramment utilisées dans la fabrication des diodes électroluminescentes.

### **Chapitre V : Les diodes électroluminescentes organiques**

Finalement, l'application du greffage sous vide lors de la fabrication de diodes est le sujet de ce dernier chapitre. Il est important de contrôler la qualité de ces dispositifs en présence des monocouches auto-assemblées.



# Chapitre I

---

## *Introduction, l'électroluminescence organique*

---

Le but de ce chapitre est de présenter le phénomène de l'électroluminescence organique et ses applications actuelles. Il s'ensuivra une revue de détail de l'interface « électrode – organique » qui est le sujet d'étude de ce travail.

### I.1 Petit historique

L'électroluminescence d'un solide organique a, pour la première fois, été démontrée au début des années '60 avec un cristal d'anthracène par Pope et *al.* [5]. L'étude sur ces monocristaux aromatiques a permis une bonne compréhension des phénomènes physiques [6], mais aucune application n'est apparue avant la fin des années '80 à cause de l'épaisseur des cristaux utilisés impliquant des tensions de fonctionnement bien trop élevées [7]. La renaissance

- 
- [5] Pope, M.; Kallmann, H.P. & Magnante, P. "Electroluminescence in organic crystals" *J. Chem. Phys.* (1963) 2042-2043.
  - [6] Helfrich, W. in: Fox, D.; Labes, M.M. & Weissberger, A. (Eds.) "Physics and chemistry of the organic solid state" Vol. III Wiley-Interscience, New York (1967) 1-58.
  - [7] Dresner, J. "Double injection electroluminescence in anthracene" *RCA review* (1969) 322-334.

des recherches dans ce domaine intervient après la parution de deux articles l'un en 1987 [8] et l'autre en 1990 [9]. Dans ces travaux, des films organiques minces (environ 100 nm), lisses et homogènes, déposés par sublimation ou à la tournette, sont utilisés. La faible épaisseur permet ainsi de concevoir des dispositifs dont les tensions de fonctionnement basses (environ 10 V) rendent l'électroluminescence organique compatible avec les exigences de l'électronique moderne. Les techniques mises en œuvre dans ces travaux rendent facile la fabrication des diodes organiques et les résultats obtenus sont suffisants en terme de luminosité et de rendement. A la suite de ces deux travaux, deux directions de recherche se sont développées, l'une se basant sur l'utilisation de petites molécules conjuguées évaporables et l'autre sur des polymères conjugués déposés à la tournette.

## I.2 Principes

Ici, ne seront présentées que les diodes à base de petites molécules évaporables, mais les principes énoncés sont souvent tout aussi valables pour les diodes à base de polymères.

### Définitions des grandeurs utilisées

Le potentiel de surface  $\phi$  est défini comme l'énergie potentielle d'un électron sur une surface dont la référence pour l'énergie potentielle nulle est le vide.

La différence de potentiel  $\Delta W$  est la valeur du potentiel de surface avant traitement dont on soustrait la valeur après traitement. Cette grandeur représente l'effet du traitement.

### L'électroluminescence organique et les diodes

L'électroluminescence (EL) est le phénomène d'émission de photon par un dispositif optoélectronique sous l'effet de l'injection d'un courant électrique. La radiation émise  $h\nu$  est en général dans la région du visible du spectre électromagnétique, bien que ce processus puisse aussi donner lieu à des émissions dans l'infrarouge ou l'ultraviolet. L'électroluminescence est une émission de lumière qualifiée de froide par opposition à la thermoluminescence, car l'échauffement des systèmes électroluminescents reste inférieur à 10°C [10].

---

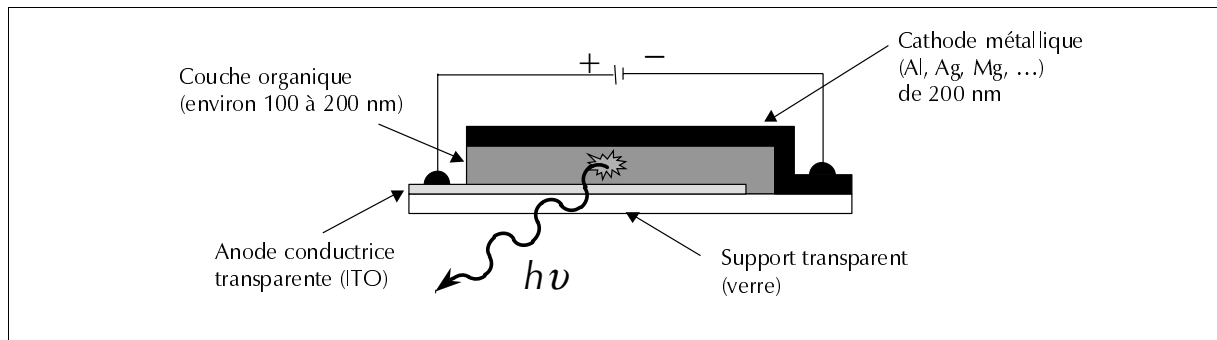
[8] Tang, C.W. & VanSlyke, S.A. "Organic electroluminescent diodes" *Appl. Phys. Lett.* (1987) 913-915.

[9] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks R.N.; Mackey, K.; Friend R.H.; Burns, P.L. & Holmes, A.B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* (1990) 539-541.

[10] Carrard, M.; Goncalves-Conto, S.; Si-Ahmed, L.; Adès, D. & Siove, A. "Improved stability of interfaces in organic light emitting diodes with high  $T_g$  materials and self-assembled monolayers" *Thin Solid Films* 352 (1999) 189-194.

## Structure des diodes

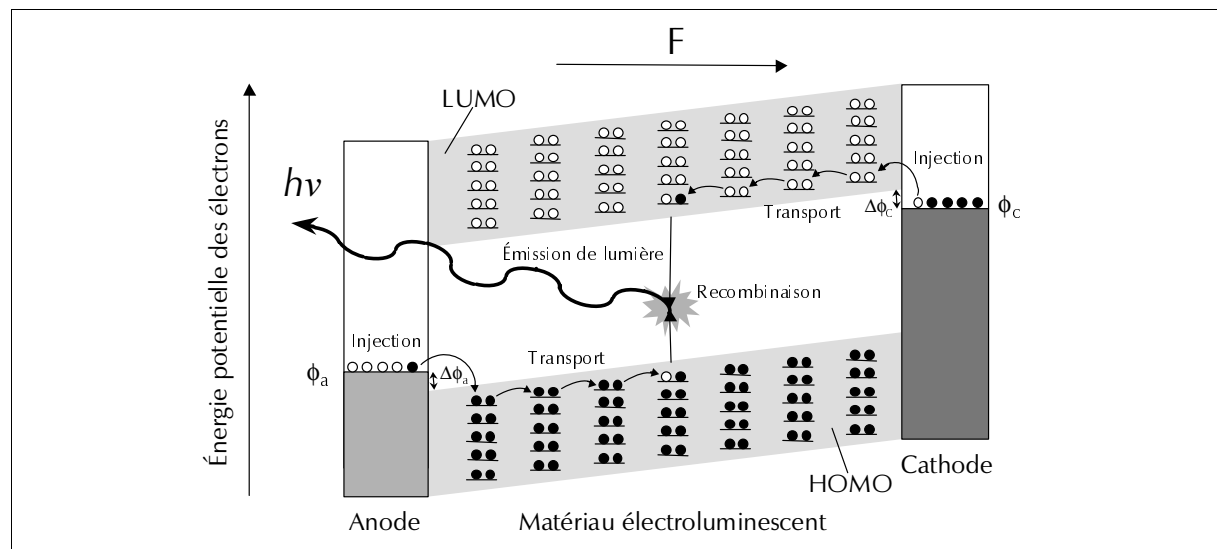
Dans une diode électroluminescente organique (OLED, acronyme anglais) dans sa version la plus simple, une couche mince (de l'ordre de la centaine de nanomètres) d'un matériau organique émetteur de lumière est insérée entre deux électrodes (voir Figure 1.1).



**Figure 1.1** Schéma de la constitution d'une diode électroluminescente organique.

Les électrons sont injectés depuis la cathode vers le matériau organique. L'anode extrait les électrons ou, en d'autres termes, injecte les trous. Sous l'influence d'un champ électrique, électrons et trous se déplacent en sens inverse. Lorsqu'un électron et un trou se trouvent à une distance suffisante, l'interaction électrostatique entre eux donne naissance à un exciton susceptible de revenir à l'état fondamental en émettant de la lumière d'énergie  $h\nu$ .

## Fonctionnement microscopique



**Figure 1.2** Principe d'émission de lumière par un dispositif électroluminescent.

Les notations sont :  $\phi_a$  pour le potentiel de surface de l'anode,  $\phi_c$  pour celui de la cathode et  $\Delta\phi_a$  et  $\Delta\phi_c$  pour les barrières d'énergie que devront franchir les trous et les électrons respectivement,  $F$  pour le champ électrique externe et  $h\nu$  pour l'énergie de la lumière émise.

L'émission dans les OLED résulte d'une succession d'étapes : l'injection des porteurs de charge aux électrodes, leur transport puis leur recombinaison conduisant à la création de photon. L'efficacité de ces étapes dépend des propriétés des matériaux : adéquation des potentiel de surface des électrodes aux niveaux d'énergie des porteurs, mobilité adéquate de ceux-ci, établissement de concentrations suffisantes d'électrons et de trous aux endroits de la diode favorables à l'émission de lumière, minimisation des recombinaisons non radiatives (Figure 1.2).

Les différentes étapes de ce fonctionnement sont détaillées ci-dessous.

## L'injection des porteurs de charge

A l'anode de ces dispositifs, les porteurs de charge injectés sont les trous, que l'on peut voir aussi comme des électrons extraits de l'organique par l'électrode. La molécule électro-active est donc oxydée et son électron passe dans l'électrode : ainsi un cation-radical est formé. Le processus à la cathode est inverse, un électron de l'électrode passe dans le matériau organique et crée un anion-radical [11]. Il est donc clair que, dans une vision simple à un électron sans interaction, les niveaux des orbitales frontières des matériaux organiques jouent un rôle prédominant dans ces processus d'injection. L'électron arraché par l'anode provient de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO, acronyme anglais : son niveau énergétique est caractérisé par le potentiel d'ionisation) et l'électron injecté par la cathode l'est dans l'orbitale libre de plus basse énergie (LUMO, acronyme anglais).

La barrière d'injection  $\Delta\phi$  est définie comme la différence d'énergie entre le potentiel de surface de l'électrode  $\phi$  et le niveau énergétique de l'orbitale frontière concernée. Plus la barrière à franchir est grande, plus le champ extérieur  $F$  devra être important pour permettre le passage des électrons. L'injection des charges se fait donc en franchissant cette barrière à l'interface ; celle-ci peut être franchie de façon thermique (injection thermoionique) ou encore par effet tunnel [12].

Un autre phénomène propre à l'injection est la création d'une charge d'espace. Même si l'interface ne présente pas de barrière, l'importante densité de porteurs facilement injectés, mais dont la mobilité est limitée, crée aux abords de l'électrode une charge d'espace qui, à son tour, peut devenir défavorable à l'injection [13]. Dans ce cas, le courant est limité par cette charge d'espace.

---

[11] Bennazi, T. "Polyesters à groupe bicarbazoliques dans la chaîne et composés modèles. Synthèse, caractérisation, propriétés électrochimiques et d'électroluminescence" Thèse Institut Galilée, Université de Paris XIII (1997).

[12] Rhoderick, E.H. & Williams, R.H. "Metal-semiconductor contacts" Oxford University press, Oxford (1988).

[13] Lampert, M.A. & Mark, P. "Current injections in solids" Academic Press, London (1970).

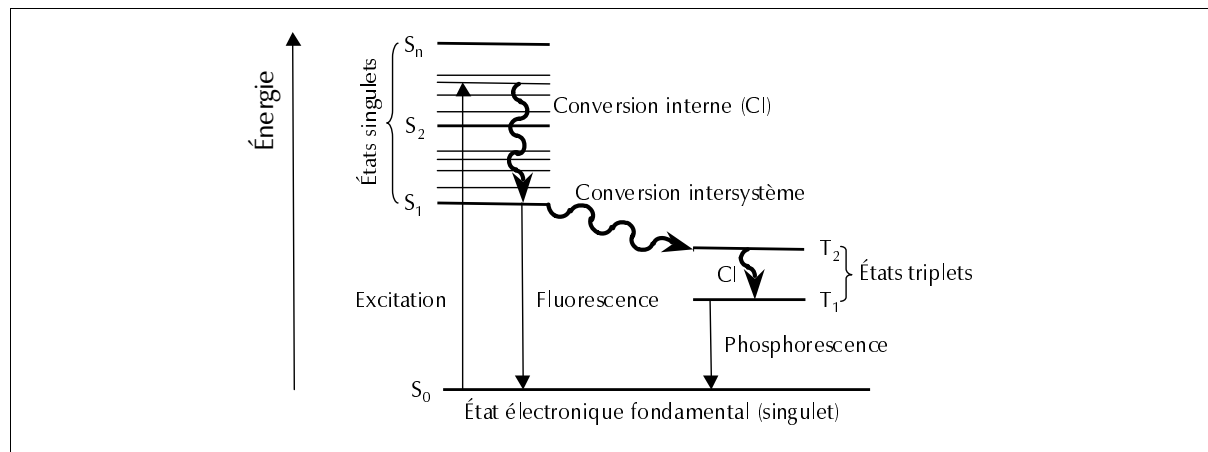
## Le transport des charges

Une fois injectées dans le matériau électro-actif, les charges se déplacent vers les contre-électrodes sous l'effet d'un champ électrique extérieur  $F$ . Les mécanismes de transport des charges dans les matériaux organiques sont de différents types et pas complètement élucidés [14]. Comme les charges ne peuvent pas se délocaliser sur tout le matériau organique, elles passent principalement d'une molécule à l'autre par saut (hopping, en anglais). La fréquence de saut d'une molécule à l'autre dépend de plusieurs facteurs, l'intensité du champ électrique appliqué, l'énergie des porteurs de charge, l'éloignement du prochain site. Cette fréquence de saut détermine la grandeur macroscopique du déplacement des porteurs de charge dans l'organique que l'on appelle la mobilité. Celle-ci s'exprime en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La rencontre de deux charges de signe opposé engendre la formation d'états moléculaires excités, appelés excitons ou paires « électron – trou ».

## L'émission de lumière

La recombinaison radiative des excitons est le processus désiré dans une OLED, mais ce mode de recombinaison est en concurrence avec des processus non radiatifs.



**Figure 1.3** Diagramme de Jablonsky.

Ce diagramme présente les modes de désexcitations possibles des molécules. Seuls les modes principaux sont représentés. L'état de la molécule après excitation peut être singulet ou triplet. Le passage de singulet à triplet peut dans certains cas être permis, c'est la conversion intersystème, mais le passage triplet – singulet est interdit.

Pour qu'il y ait émission de lumière l'exciton doit retourner directement dans son état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu$ . Lors de la formation de l'exciton, la paire

[14] Schott, M. "Introduction to the physics of organic electroluminescence" *C. R. Ac. Sc. (Tome 1)* 4 (2000) 381-402.

« électron – trou » peut être dans un état singulet ou triplet. Statistiquement, seul un quart des excitons formés sont singulets, or c'est dans cet état que la désexcitation est radiative, car l'état fondamental est aussi singulet [15]. Les transitions triplet - singulet étant interdites, seuls 25% des excitons formés peuvent donner lieu à l'émission d'un photon (Figure 1.3). L'énergie  $h\nu$  du photon émis est caractéristique du matériau électroluminescent utilisé (voir chapitre I.3).

Le processus de désexcitation non radiatif le plus courant est la perte de l'énergie de l'exciton par dissipation de celle-ci dans des modes vibrationnels, mais les états triplets, qui donnent des processus lents (la phosphorescence), dissipent aussi l'énergie de l'exciton sans émettre un photon de longueur d'onde voulue (Figure 1.3).

Les deux modes, radiatif et non radiatif, sont toujours présents et sont en concurrence, ce qui limite le rendement de luminescence.

## Les rendements

Le rendement quantique externe  $\eta_{\text{ext}}$  est le nombre de photons émis  $n_{\text{ph}}$  par rapport au nombre d'électrons injectés  $n_e$ , c'est ainsi qu'en général on définit l'efficacité de la conversion du courant électrique en photons dans une diode [16] :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{n_{\text{ph}}}{n_e} \quad (1.1)$$

où  $\eta_{\text{ext}}$  est le rendement quantique externe,  $n_{\text{ph}}$  est le nombre de photons émis et  $n_e$  est le nombre d'électrons injectés.

Une autre façon de qualifier l'émission de lumière d'une diode est d'exprimer le flux lumineux  $P_v$  par unité de puissance électrique, c'est l'efficacité lumineuse  $\eta_l$  [16].

$$\eta_l = \frac{P_v}{U_e \cdot i_e} \quad (1.2)$$

où  $\eta_l$  est l'efficacité lumineuse,  $P_v$  est le flux lumineux,  $U_e$  est la tension appliquée et  $i_e$  le courant électrique.

Lors du travail initial de Pope et *al.* avec l'anthracène [5] l'efficacité de l'émission de lumière était très encourageante, de l'ordre de 5% de photon émis par électron injecté. La limite théorique est de 25% et elle est limitée seulement par la probabilité de création de singulets radiatifs lors de la recombinaison « électron – trou » [15]. Pour les applications en

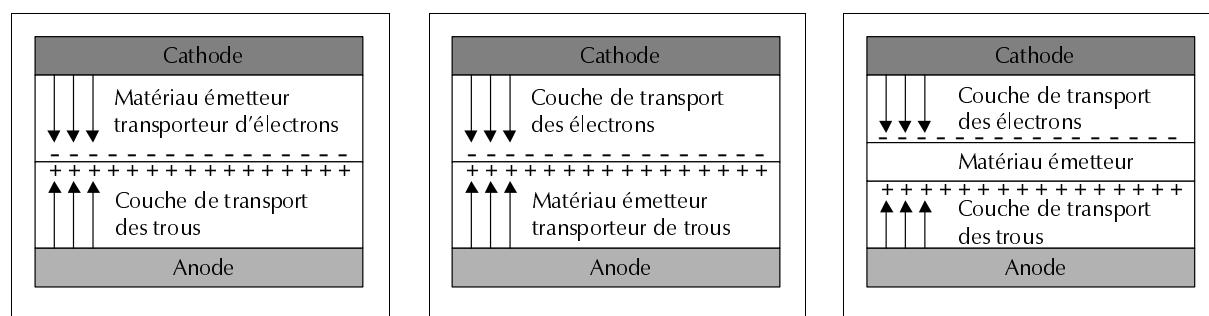
[15] Dresner, J. "Double injection electroluminescence in anthracene" *RCA review* 30 (1969) 332.

[16] Ryser, A.D. "Light measurement handbook" (1998) [on line: <http://intl-light.com/handbook/>].

électroluminescence, une bonne fluorescence ne suffit pas pour assurer un haut rendement, le transport des charges joue aussi un rôle essentiel. En général, l'émission de lumière minimale pour une application à l'affichage est d'environ  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ . Le courant minimal d'électroluminescence peut donc être défini comme étant celui qui produit ce niveau de luminescence. Pour un émetteur électroluminescent qui a une efficacité quantique externe de 1%, ce courant est de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Faire passer un tel courant dans les dispositifs, sans des champs électriques excessifs et dommageables, demande des mobilités suffisantes que les matériaux organiques n'assurent pas toujours à leurs porteurs [15].

## L'évolution et la fiabilité des OLED

Les problèmes de fiabilité des dispositifs apparaissent, entre autres, lorsque la barrière d'injection est trop grande pour l'un des porteurs de charges : si un type de charge est injecté majoritairement, l'efficacité du dispositif est fortement réduite, car le nombre d'excitons formé est faible et la tension à appliquer est grande pour obtenir l'émission de lumière minimale. Tang *et al.* ont montré pour la première fois que l'addition d'une couche de transport de trous entre l'anode et le matériau électroluminescent peut considérablement augmenter l'efficacité lumineuse et la stabilité [17]. Un an plus tard, Adachi *et al.* ajoutent encore une couche de transport d'électrons entre la cathode et le matériau émetteur [18]. Ces couches de transport favorisent la formation d'excitons, par confinement des charges à l'interface « organique – organique ». La Figure 1.4 présente la structure de quelques types de diodes multicouches [19].



**Figure 1.4** Structure de certaines diodes multicouches.

L'amélioration des OLED demande aussi de comprendre et d'éliminer, entre autres, les problèmes liés à la dégradation des matériaux organiques utilisés. En effet, l'efficacité lumineuse

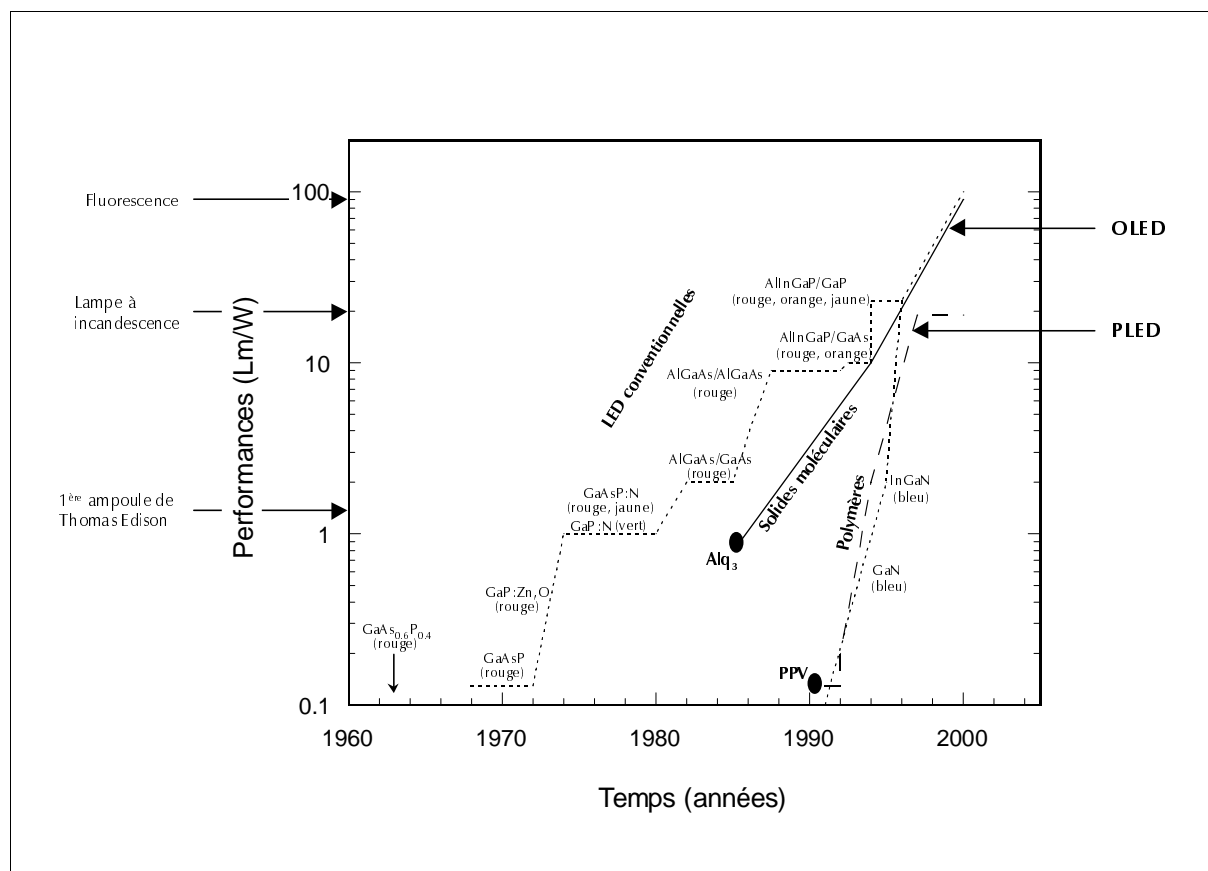
[17] Tang, C.W. & Van Slyke, S.A. "Organic electroluminescent diodes" *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913-915.

[18] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T. & Saito, S. "Electroluminescence in organic films with 3-layer structure" *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L269-L271.

[19] Chen, C.H.; Shi, J. & Tang, C.W. "Recent developments in molecular organic electroluminescent materials" *Macromol. Symp.* 125 (1997) 1-48.

Tutis, E.; Bussac, M.N.; Masenelli, B.; Carrard, M. & Zuppiroli, L. "Numerical model for organic light-emitting diodes" *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 430-439.

des dispositifs organiques rejoint celle de ses homologues inorganiques (Figure 1.5). Les limites de la technologie organique se trouvent plutôt dans le manque de fiabilité à long terme.



**Figure 1.5** Évolution des LED inorganiques et organiques. Image modifiée réalisée d'après Sheats *et al.* [20].

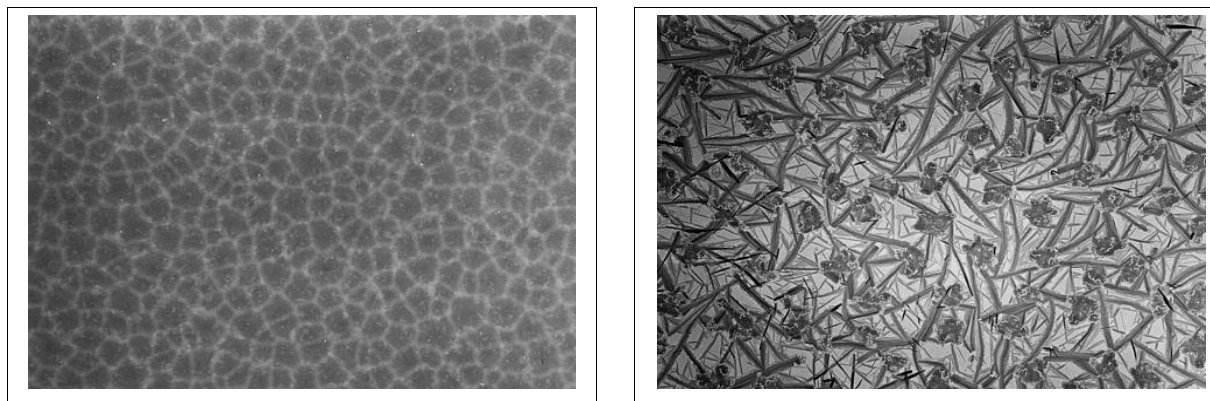
Les notations sont : LED pour les diodes électroluminescentes inorganiques, OLED pour les diodes électroluminescentes organiques à base de solides moléculaires et PLED pour les diodes électroluminescentes organiques à base de polymères.

Les dispositifs électroluminescents organiques se dégradent sous l'effet de plusieurs facteurs : la recristallisation des couches organiques initialement amorphes, la décomposition électrochimique de l'eau à la cathode et l'effet de l'oxygène.

La Figure 1.6 présente les images de couches de tris[8-hydroxyquinolate] d'aluminium (III) à différentes températures. L'image de gauche montre un film évaporé à température ambiante et celle de droite un film évaporé à 130 °C, la recristallisation induite par la température change les propriétés morphologiques de ces couches minces et rend inutilisables les dispositifs lorsqu'elle se produit spontanément en cours de fonctionnement.

[20] Sheats, J.R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.R.; Leonard, W.; Miller, J.N. & Moon, R.L. "Organic electroluminescent devices" *Science* 273 (1996) 884.





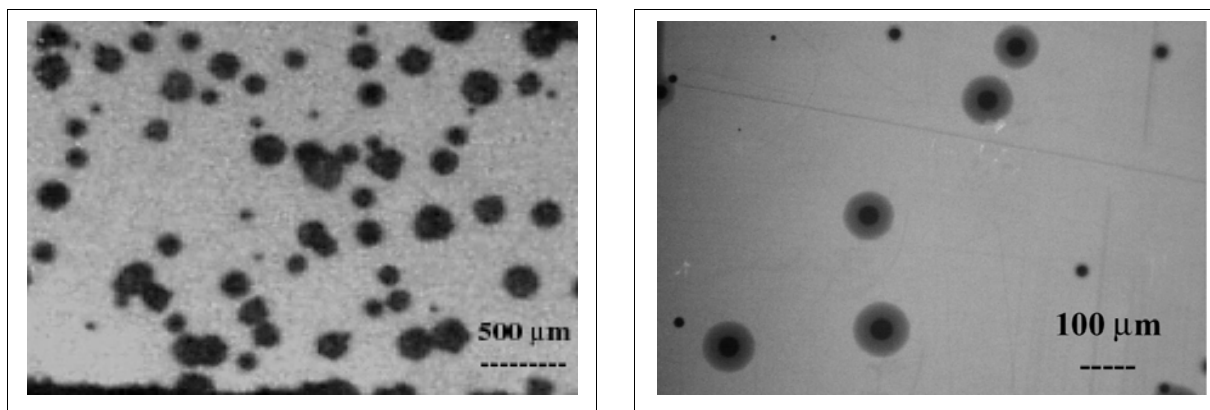
**Figure 1.6** Image de microscopie de couche de tris[8-hydroxyquinolate] d'aluminium (III) à différentes températures.

A gauche : le dépôt s'est fait à température ambiante.

A droite : le dépôt s'est fait à 130 °C.

Ces images ont été faites par le Dr Michel Carrard.

De plus, les molécules conjuguées peuvent réagir avec l'oxygène ou l'eau surtout à l'état excité [21]. Il faut donc éliminer ces deux facteurs de dégradation lors de la fabrication des OLED afin d'augmenter leur durabilité [22]. L'eau et l'oxygène peuvent également avoir un effet néfaste sur la cathode des dispositifs, faisant apparaître des taches noires, c'est-à-dire n'émettant plus de lumière, sur la surface émettrice (voir Figure 1.7) [23].



**Figure 1.7** Image de microscopie des taches noires [23].

A gauche : Image au microscope optique, d'une OLED fonctionnant à une luminosité de 100cd/m<sup>2</sup>, sous une atmosphère de vapeur d'eau.

A droite : Image au microscope optique, d'une OLED fonctionnant sous une atmosphère d'oxygène.

Ces images ont été faites par M. Michel Schär.

[21] Vollhart, K.P.C. "Traité de chimie organique" De Boeck Université, Bruxelles (1990).

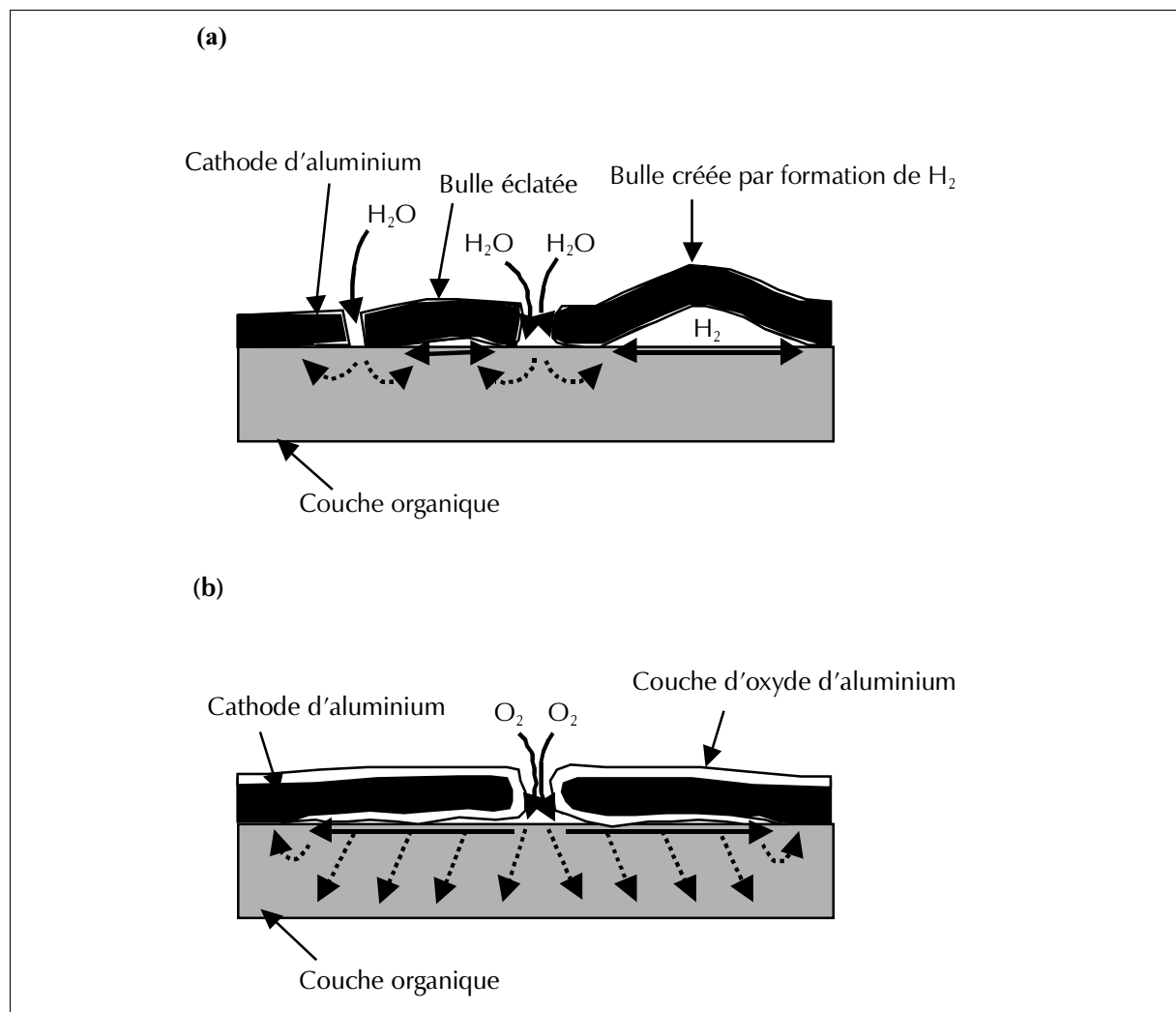
[22] Papadimitrakopoulos, F.; Zhang, X.M.; Thomsen, D.L. & Higginson, K.A. "A chemical failure mechanism for aluminum(III) 8-hydroxyquinoline light-emitting devices" *Chem. Mater.* 8 (1996) 1363.

[23] Schaer, M.; Nüesch, F.; Berner, D.; Leo, W. & Zuppiroli, L. "Water vapour and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes" *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 116-121.

La dégradation se produit selon deux mécanismes distincts.

La réduction électrochimique de l'eau au niveau de l'interface « cathode – organique » conduisant à la formation d'hydrogène, crée des bulles sous la surface de la cathode. (voir Figure 1.8 (a)). La cathode, une fois décollée, n'est plus capable d'injecter du courant dans le dispositif. Ce qui explique la présence de taches noires, non émissives.

Contrairement à la vapeur d'eau, l'oxygène conduit à la formation de défauts parfaitement circulaires ces taches affectant tout le dispositif, en fonctionnement ou non [23]. Dans le cas de l'oxygène, la formation de taches noires est limitée par sa diffusion dans la couche organique.



**Figure 1.8** Mécanisme de formation de taches noires [23].

(a) Mécanisme de formation de taches noires durant le fonctionnement d'une OLED sous atmosphère de vapeur d'eau.

(b) Mécanisme de formation de taches noires pour une OLED alimentée ou non, sous une atmosphère pure d'oxygène.

Les phénomènes de dégradation présentés ici sont activés par la température et sont des phénomènes interfaciaux. Il est donc souhaitable de baisser la tension de fonctionnement des diodes et de stabiliser les interfaces. Il est aussi important d'isoler la diode de la vapeur d'eau et de l'oxygène atmosphérique en les encapsulant.

### I.3 Les matériaux courants

#### Les électrodes

Les électrodes sont soit injectrices de trous ou d'électrons, elles sont appelées respectivement anode ou cathode. Généralement, l'anode est constituée de l'oxyde d'indium et d'étain, l'ITO ou d'une fine couche d'or. La cathode est généralement faite d'un métal dont le potentiel de surface est compris entre -4 et -3 eV, l'aluminium, le magnésium ou le calcium. Ces matériaux sont présentés ci-dessous.

#### L'anode : L'ITO

L'ITO (indium tin oxide, en anglais) est un oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  contenant environ 10 % de  $\text{SnO}_2$ . Le potentiel de surface de l'ITO se situe entre -4,8 eV et -5,2 eV [24] selon le mode de fabrication et le traitement de surface. Deux caractéristiques particulières de cet oxyde sont sa transparence et sa faible résistivité, comprise entre 10 et 50  $\Omega/\square$  selon sa composition. La Figure 1.9 présente une image de microscopie électronique à balayage de l'ITO utilisé lors ce travail. Au vu de cette image, il apparaît que la morphologie de l'ITO commercial est une couche formée de cristallites dont la rugosité moyenne est d'environ 10 nm. Ce matériau a donc une porosité, mais elle n'a pas été mesurée lors de ce travail. Par contre l'influence de cette porosité a été observée lors des nettoyages plasma oxygène. Effectivement, le gaz qui a pénétré dans les pores de ces surfaces désorbe pendant environ 30 minutes et ce phénomène fait varier la mesure à la sonde de Kelvin (voir chapitre II.4).

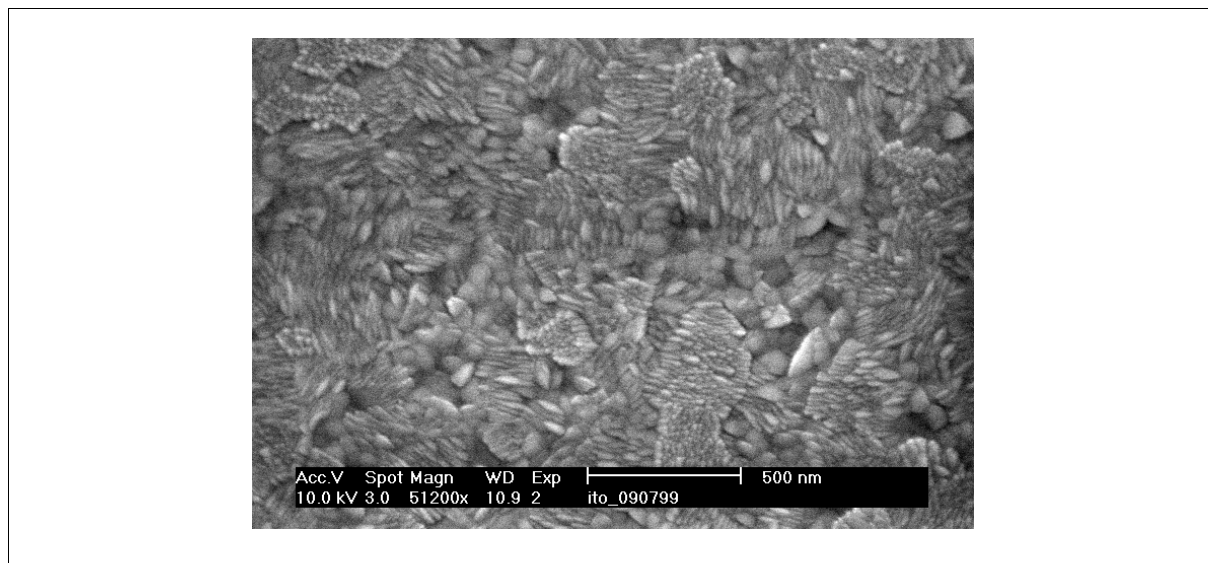
L'ITO n'est que rarement utilisé sous sa forme « brute », le plus souvent, celui-ci est modifié pour rendre son niveau énergétique et sa rugosité plus acceptables. Différents traitements chimiques ou physiques peuvent être appliqués, dont le traitement plasma [24]. La méthode de modification la plus courante est l'utilisation d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre (CuPc) déposée sur l'électrode [25]. L'effet principal de cette couche est d'améliorer l'injection

---

[24] Wu, C.C.; Wu, C.I.; Sturm, J.C. & Kahn, A. "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices" *Appl. Phys. Lett* 70 (1997) 1348-1350.

[25] Van Slyke, S.A.; Chen, C.H. & Tang, C.W. "Organic electroluminescent devices with improved stability" *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2160-2162.

des trous [26], mais son rôle exact sera discuté plus loin. Les modifications de la surface de l'ITO seront plus détaillées dans le chapitre I.4.



**Figure 1.9** Image MEB de l'ITO de la compagnie Applied Film Corporation.

Cette image a été réalisée par M. Michel Schär.

## Les cathodes métalliques

Généralement, pour obtenir une bonne adéquation entre les niveaux de la LUMO d'un composé organique et le potentiel de surface de la cathode, il faut un métal dont le potentiel de surface  $\phi$  soit compris entre -4 et -3 eV [27]. Les meilleurs métaux pour cela sont les alcalins ou les alcalino-terreux, comme le calcium ( $\phi = -2,9$  eV) ou le magnésium ( $\phi = -3,7$  eV) [20]. La grande réactivité chimique de ces métaux rend difficile leur mise en œuvre, c'est pourquoi, l'aluminium ou un alliage métallique Mg : Ag (10 : 1) sont, en général, préférés. L'alliage métallique Mg : Ag (10 : 1), tout aussi stable que l'aluminium présente l'avantage d'avoir un potentiel de surface mieux adapté ( $\phi = -3,2$  eV) [28].

Malgré sa réactivité moindre, l'aluminium a un inconvénient : son potentiel de surface (-4,2 eV) [29] n'est pas bien ajusté par rapport aux niveaux courants des LUMO des composés électroluminescents organiques, qui se situent en général en-dessous de -3,5 eV [19].

- 
- [26] Masenelli, B.; Tutis, E.; Bussac, M.N. & Zuppiroli, L. "Numerical model for injection and transport in multilayers OLEDs" *Synthetic Met.* 122 (2001) 141-144.
  - [27] Hung, L.S.; Liao, L.S.; Lee, C.S. & Lee, S.T. "Sputter deposition of cathodes in organic light emitting diodes" *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4607-4612.
  - [28] Hosokawa, C.; Higashi, H. & Kusumoto, T. "Novel structure of organic electroluminescence cells with conjugated oligomers" *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3238-3240.
  - [29] Cao, Y.; Yu, G. & Heeger, A. J. "Efficient, low operating voltage polymer light-emitting diodes with aluminium as the cathode material" *Adv. Mater.* 10 (1998) 917-920.

L'aluminium présente donc une grande barrière à l'injection des électrons, c'est pourquoi il est rarement utilisé sans couche injectrice. La méthode la plus courante de modification de l'interface « aluminium – organique » est le dépôt de quelques Ångströms de fluorure de lithium. La couche de LiF fait varier le potentiel de surface jusqu'à -2,5 eV et permet une excellente injection [30].

L'aluminium est stable grâce à sa couche d'oxyde en surface, même sous un grand vide. Par exemple, à  $10^{-6}$  Torr, les traces d'oxygène encore présentes sont suffisantes pour transformer la surface de l'aluminium en oxyde. La couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi formée est imperméable à l'oxygène et l'oxydation du métal ne se propage pas [31]. Par abus de langage, dans ce travail, les couches de ce métal utilisées seront appelées aluminium, sans rappeler la présence de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sauf dans les cas où la distinction est importante.

## Les matériaux électroluminescents

L'avantage des matériaux organiques est aussi la grande palette de couleurs qui sont accessibles. Or l'une des exigences pour la fabrication d'écrans est de posséder des émetteurs dans les trois longueurs d'onde fondamentales [32]. Ces couleurs doivent correspondre à des coordonnées bien précises dans le diagramme des couleurs de la commission internationale de l'éclairage. Ces matériaux ont la propriété d'avoir une bande interdite large qui peut être modulée en substituant la molécule par des groupes bien choisis. Quelques matériaux émetteurs sont présentés dans la Figure 1.10.

Le tris[8-hydroxyquinolate] d'aluminium (III) ou  $\text{Alq}_3$  est le matériau émetteur le plus couramment utilisé [32]. Il a une large bande d'émission dont le maximum se situe à 530 nm.

Certaines molécules sont utilisées comme dopants dans une matrice telle que l' $\text{Alq}_3$ , comme par exemple le rubrène. Un dopant, utilisé comme espèce fluorescente, permet d'augmenter substantiellement le rendement quantique externe en diminuant le « quenching » dû à la concentration. Ce phénomène est causé par l'augmentation des processus non-radiatifs lorsque l'agrégation due à la concentration en dopant est trop élevée (formation d'excimères ou d'oligomères). L'efficacité du dopage a été montrée pour la première fois par Tang *et al.* [33].

---

[30] Hung, L.S.; Tang, C.W. & Masson, M.G. "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode" *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 152-154.

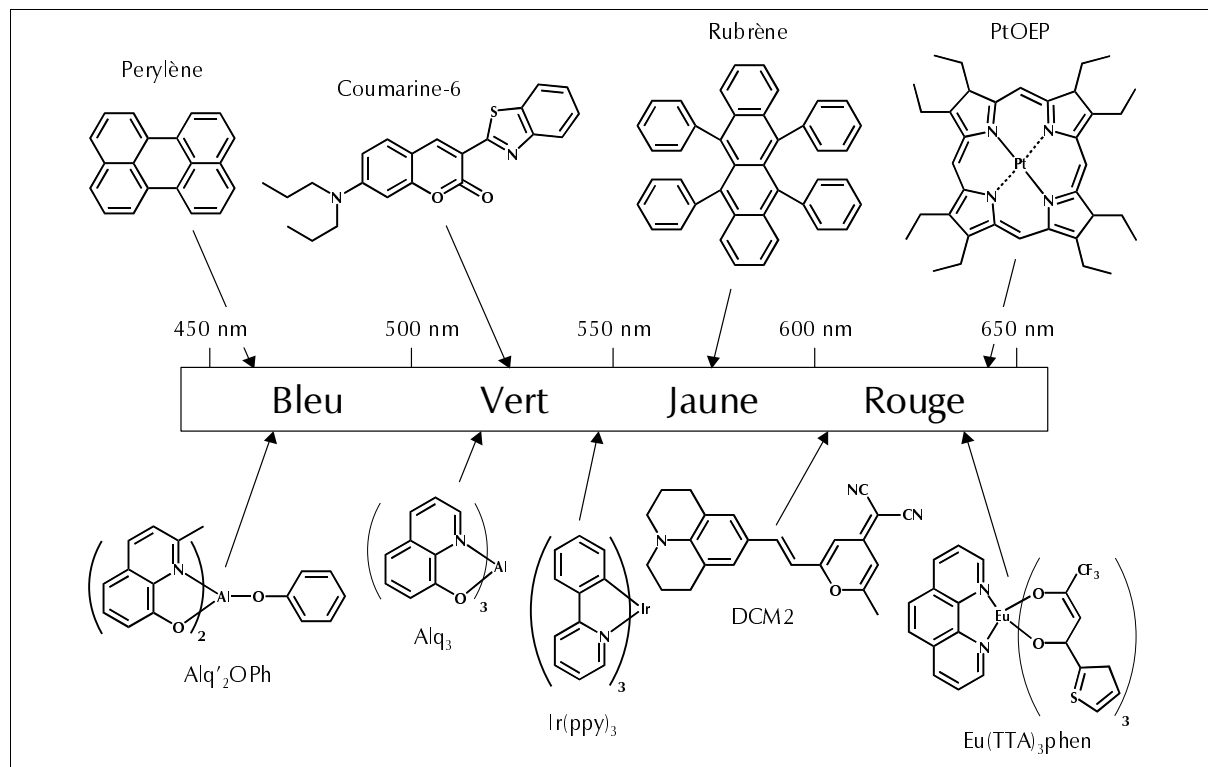
Masenelli, B.; Tutis, E.; Bussac, M.N. & Zuppiroli, L. "Numerical model for injection and transport in multilayers OLEDs" *Synthetic Met.* 122 (2001) 141-144.

[31] Cotton F.A. Wilkinson, G. "Advanced inorganic chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Wiley-interscience publication, New York (1988).

[32] Forrest, S.R. "Active optoelectronics using thin-film organic semiconductors" *IEEE J. Sel. Top. Quantum elec.* 6 (2000) 1072-1083.

[33] Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. & Chen, C.H. "Electroluminescence of doped organic thin-films" *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610-3616.

On distingue aussi entre les émetteurs singulets tels que la coumarine-6 ou le perylène et les émetteurs triplets, possédant des atomes lourds où un couplage spin-orbite important permet la désexcitation radiative des triplets, comme le tris-(2-phénylpyridine) d'iridium (III) ou  $\text{Ir(ppy)}_3$  et de la octaéthylporphyrine de platine ou PtOEP.



**Figure 1.10** Quelques composés organiques électroluminescents utilisés dans les OLED. Image modifiée réalisée d'après Forrest [32].

Les notations sont : Coumarine-6 pour la 3-(2'-benzthiazolyl)-7-N,N-diéthylamino coumarine, PtOEP pour la octaethylporphyrine de platine,  $\text{Alq}'_2\text{OPh}$  pour le bis[2-méthyl-8-hydroxyquinolinate]-1-phénol d'aluminium (III),  $\text{Alq}_3$  pour le tris[8-hydroxyquinolinate] d'aluminium (III),  $\text{Ir(ppy)}_3$  pour le tris-(2-phénylpyridine) d'iridium (III), DCM2 pour le 4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-[2-(2,3,6,7-tétrahydro-1H,5H-benzo[*ij*]quinolizin-8-yl) vinyl]-4H-pyrane et  $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen}$  pour le 1,10-phénanthroline-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thiényle)-1,3-butanedionate] d'euprium (III).

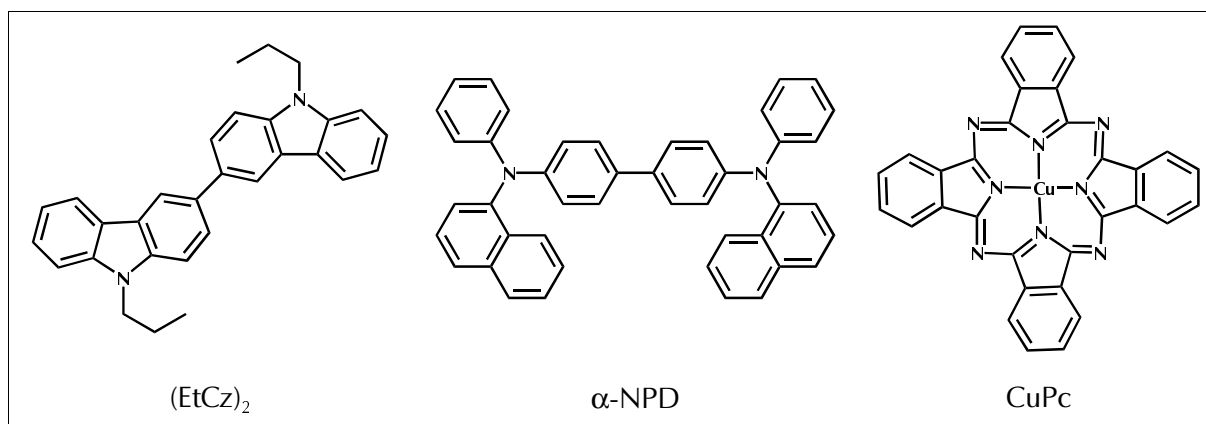
## Les transporteurs de trous

Ces matériaux sont caractérisés par une LUMO basse en énergie, trois d'entre eux sont présentés dans la Figure 1.11.

La *N,N'*-diphényl-*N,N'*bis(1-naphthyl)-1,1'biphényl-4,4'diamine ou  $\alpha$ -NPD est parmi les transporteurs de trous les plus courants [34]. La phtalocyanine de cuivre, bien qu'étant un

[34] Tanaka, S.; Adachi, C.; Koyama, T. & Taniguchi, Y. "Organic light emitting diodes using triphenylene derivatives as a hole transport material" *Chem. Lett.* 10 (1998) 975-976.

transporteur de trous, sert principalement de couche améliorant l'injection et comme elle est fortement colorée, on l'utilise en couche mince. En général, un autre transporteur de trous est déposé par dessus [35].

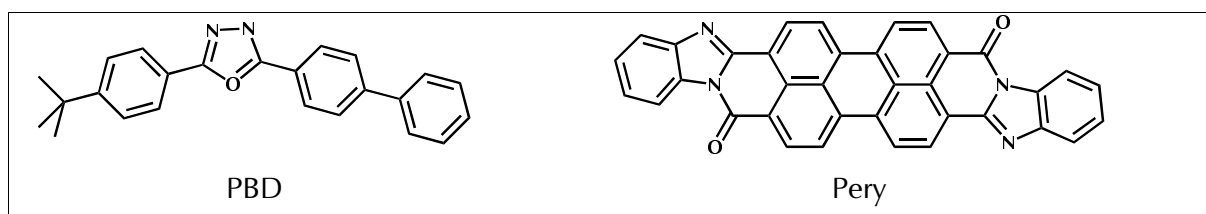


**Figure 1.11** Quelques composés organiques transporteurs de trous utilisés dans les OLED.

Les notations sont :  $(\text{EtCz})_2$  pour le *N,N*-diéthylcarbazole,  $\alpha\text{-NPD}$  pour la *N,N'*-diphényl-*N,N'*bis(1-naphthyl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine et CuPc pour la phthalocyanine de cuivre.

## Les transporteurs d'électrons

Parmi les transporteurs d'électrons les plus importants figure l' $\text{Alq}_3$  déjà mentionné dans les émetteurs. Les matériaux présentés dans la Figure 1.12 sont plus rarement utilisés [19], le 2-(4-biphényl)-5-(4-tert-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole ou PBD est quand même l'un des plus courants [36].



**Figure 1.12** Quelques composés organiques transporteurs d'électrons utilisés dans les OLED.

Les notations sont : PBD pour le 2-(4-biphényl)-5-(4-tert-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole et Pery pour le bis(benzimidazolyl)perylènedicarboximide.

[35] Hohnholz, D.; Steinbrecher, S. & Hanack, M. "Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices" *J. Mol. Struct.* 521 (2000) 231-237.

[36] Li, F.H.; Tian, W.J.; Wu, F.; Zhang, Z.M.; Li, Y.Q.; Ma, Y.G.; Wang, Y.; Li, G.W. & Shen, J.C. "Studies on the performances of blue organic electroluminescent device with different electron transport layers" *Chem. J. Chinese U.* 22 (2001) 1573-1575.

## I.4 Les phénomènes à l'interface « électrode – organique »

Les OLED, par leur épaisseur et par les barrières présentes au passage des porteurs de charges sont donc très sensibles aux phénomènes interfaciaux. Le sujet d'étude de cette thèse étant l'interface « électrode-organique », les phénomènes présentés ci-dessous ne concerneront qu'elle.

### Les modifications de l'interface « électrode – organique »

Ce sujet a déjà été évoqué lors de la présentation des matériaux constituant les électrodes, mais une revue un peu plus complète est présentée ici. Hormis les couches évaporées servant avant tout de couches d'injection, comme la CuPc et le LiF déjà mentionné, la technique la plus fréquente de modification de la surface des électrodes est l'utilisation d'une couche dipolaire qui permet de moduler le potentiel de surface.

#### Couche dipolaire

En 1933 déjà, Harkins et Fischer réalisent les premières expériences de dépôt d'une couche dipolaire sur une électrode afin de modifier son potentiel de surface par le dépôt d'un film de Langmuir–Blodgett [37]. Depuis, de nombreux travaux ont montré l'effet d'une couche dipolaire organisée sur une surface [38]. Comme par exemple une couche d'alkyl thiol sur de l'or qui a pour effet de modifier linéairement le potentiel de surface en fonction du dipôle [39]. Ces travaux ont montré qu'il était possible de modifier jusqu'à 1 eV le potentiel de surface des surfaces étudiées. Des applications dans l'opto-électronique ont aussi fait leur apparition relativement tôt, c'est le cas du travail de Dharmadasa *et al.* avec l'utilisation de films de stéarate de cadmium à l'interface d'une cellule solaire augmentant la tension photovoltaïque [40]. Ces travaux ont tout naturellement amené l'application des couches dipolaires pour adapter le potentiel de surface de l'ITO pour les diodes électroluminescentes organiques [41].

---

[37] Harkins, W.D. & Fischer, E.K. *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 852.

[38] Porter, E.F. & Wyman, J. *Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2855.

Tredgold, R.H. & Smith, G.W. "Schottky photo-diodes incorporating monolayers formed by adsorption and by the Langmuir-Blodgett technique" *IEE Proc-I* 129 (1982) 137-140.

Bruening, M.; Moons, E.; Cahen, D. & Shanzer, A. "Controlling the work function of CdSe by chemisorption of benzoic-acid derivatives and chemical etching" *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8368-8373.

[39] Evans, S.D. & Ulman, A. "Surface-potential studies of alkyl-thiol monolayers adsorbed on gold" *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 462-466.

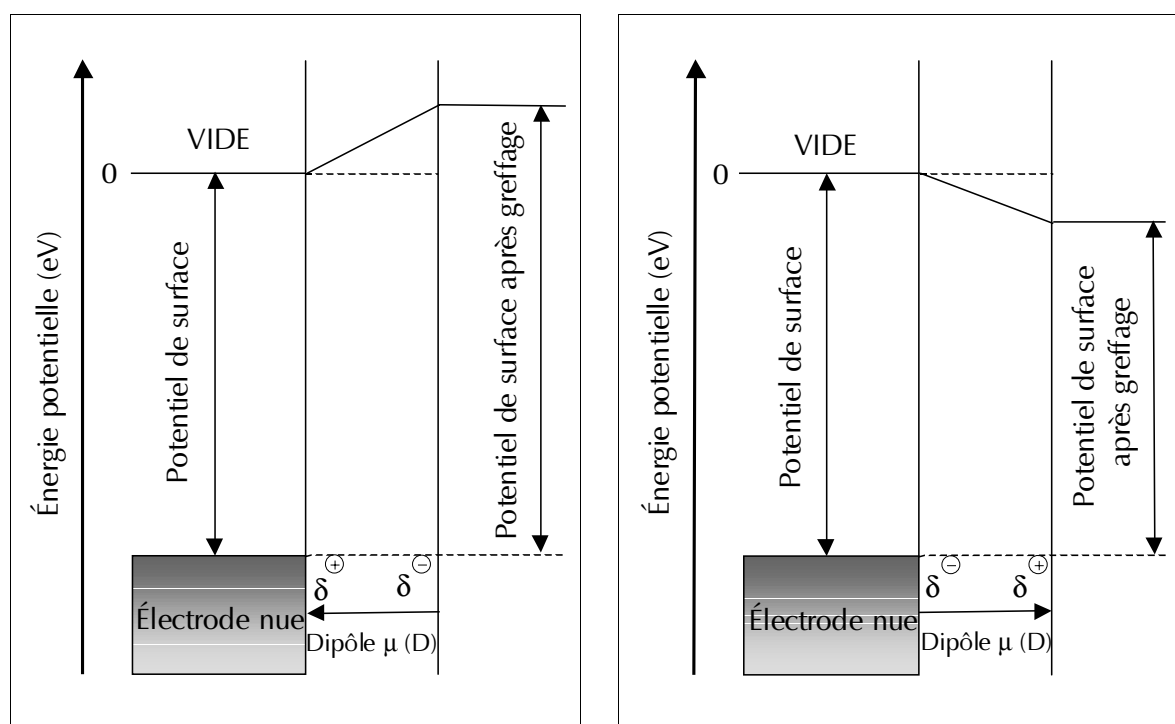
[40] Dharmadasa, I.M.; Roberts, G.G. & Petty, M.C. "Cadmium telluride-Langmuir film photo-voltaic structures" *Electron Lett.* 16 (1980) 201-202.

[41] Sato, Y. & Uosaki, K. "Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence properties of a tris(bipyridyl)ruthenium(II)-alkanethiol derivative on ITO and gold electrodes" *Denki Kagaku* 61 (1983) 816-817.  
Nüesch, F.; Kamaras, K. & Zuppiroli, L. "Protonated metal-oxide electrodes for organic light emitting diodes" *Chem. Phys. Lett.* 283 (1998) 194-200.



L'effet sur le potentiel de surface d'une couche dipolaire adsorbée à la surface d'un échantillon est de faire varier localement le niveau du vide, comme l'illustre la Figure 1.13.

Le sens du dipôle à la surface est l'élément déterminant pour modifier le potentiel de surface. Les couches dipolaires créent un potentiel que les électrons de la surface doivent franchir. Ce potentiel peut être favorable ou défavorable pour l'extraction d'un électron selon l'orientation du dipôle. Si la charge partielle positive portée par la molécule adsorbée se trouve du côté de la surface (Figure 1.13 gauche), un potentiel supplémentaire est créé pour l'électron. Le potentiel de surface est ainsi plus grand. Cette configuration est cependant favorable au passage des trous.



**Figure 1.13** Représentation de l'effet d'une couche dipolaire sur le niveau local du vide.

A gauche : le sens du dipôle sur la surface pour augmenter localement le niveau du vide.  
A droite : le sens pour le diminuer.

Si la molécule adsorbée a un dipôle dans le sens inverse (la charge partielle négative du côté de l'interface, Figure 1.13 droite), le potentiel créé va favoriser l'extraction d'un électron et le potentiel de surface sera moins grand. Cela va défavoriser le passage d'un trou à travers l'interface.

Pour la suite, nous considérerons un dipôle faisant augmenter le niveau local du vide comme positif et un dipôle faisant diminuer le niveau du vide comme négatif. Un dipôle dans le « bon sens » sur l'anode fait augmenter le niveau du vide et est positif. Sur la cathode, le « bon dipôle » fait diminuer ce niveau et est négatif.

## Couches auto-assemblées

Les couches auto-assemblées sont en première approximation des couches dipolaires, si la molécule utilisée possède un dipôle permanent. Pour que les couches ainsi formées soient stables, il est important d'avoir un groupe fonctionnel servant d'attache sur la surface. La fixation peut se faire soit par adsorption soit par liaison covalente [42]. Le choix du groupe d'attachement est important pour la bonne qualité de la couche formée. Les thiols et les silanes sont utilisés comme groupe d'ancrage sur les surfaces d'or et de SiO<sub>2</sub> respectivement [43], alors que sur les oxydes métalliques ou les métaux, les acides carboxyliques sont souvent utilisés [44].

Les diodes électroluminescentes organiques dont l'anode est ainsi modifiée sont de plus en plus courantes. L'ITO avec une couche greffée à l'interface permet d'améliorer sensiblement les performances des OLED. Et ceci a été vu avec plusieurs groupes d'attachement comme les acides carboxyliques [45], les chlorures d'acyles [46], les acides phosphoniques [47] ou les alkylsiloxanes [48].

## La morphologie des films déposés

Lors du dépôt d'une couche organique sur une surface, la morphologie des films produits est grandement influencée par les propriétés de mouillage des deux matériaux en contact [49]. Les images de microscopie électronique à balayage de la Figure 1.14 illustrent ce phénomène. Ces couches de *N,N*-diéthylidicarbazole (EtCz)<sub>2</sub> de 100 nm sont déposées à des températures différentes. Elles montrent qu'à température élevée, au-dessus du seuil de transition vitreuse de l'(EtCz)<sub>2</sub> qui est de 70±2 °C, le film se réarrange et crée des inhomogénéités. La morphologie du

- 
- [42] Adamson, A.W. "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York (1990).
  - [43] Schreiber, F. "Structure and growth of self-assembling monolayers" *Prog. Surf. Sci.* 65 (2000) 151-256.
  - [44] Wei, T.X.; Zhai, J.; Ge, J.H.; Gan, L.B. & Huang, C.H. "SAM fabrication and photoelectric conversion property of two pyrrolidinofullerene carboxylic acid derivatives" *Chem. J. Chinese U.* 20 (1999) 1515-1519.
  - [45] Nüesch, F.; Rotzinger, F.; Si-Ahmed, L. & Zuppiroli, L. "Chemical potential shifts at organic device electrodes induced by grafted monolayers" *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 861-867.
  - [46] Ganzorig, C.; Kwak, K.J.; Yagi, K. & Fujihira, M. "Fine tuning work function of indium tin oxide by surface molecular design: Enhanced hole injection in organic electroluminescent devices" *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 272-274.
  - [47] Appleyard, S.F.J. & Willis, M.R. "Electroluminescence: enhanced injection using ITO electrodes coated with a self-assembled monolayer" *Optic. Mater.* 9 (1998) 120-124.
  - [48] Hillebrandt, H. & Tanaka, M. "Electrochemical characterisation of self-assembled alkylsiloxane monolayers on indium-tin oxide (ITO) semiconductor electrodes" *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4270-4276.
  - Sigaud, P. "Étude et modification des interfaces de diodes organiques" Thèse (2001) École Polytechnique, Paris.
  - [49] Goncalves-Conto, S.; Carrard, M.; Si-Ahmed, L. & Zuppiroli, L. "Interface morphology in organic light-emitting diodes" *Adv. Mater.* 11 (1999) 112-115.

film à 90 °C est celle qui minimise l'énergie libre de surface. Cet état est caractérisé par l'angle de contact  $\beta_e$ , défini par la condition de Young [50] :

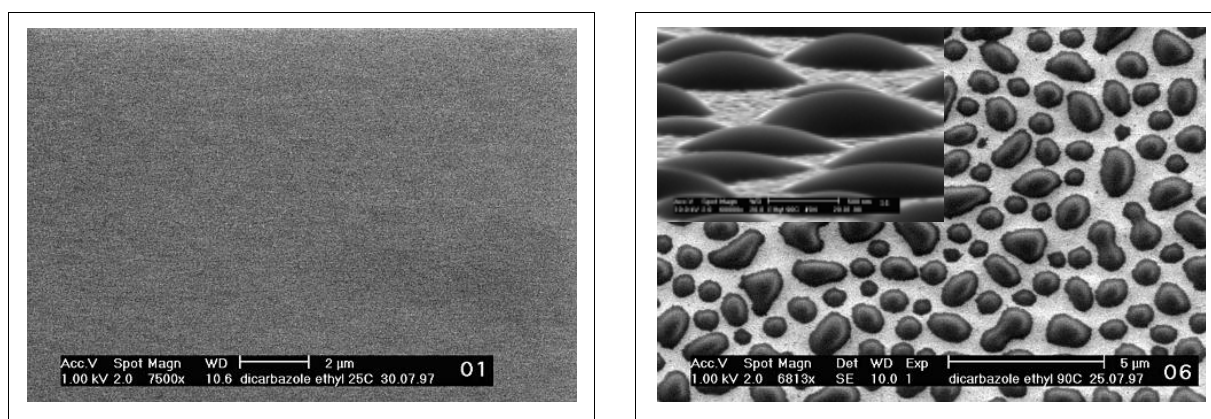
$$\cos \beta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1.3)$$

où  $\beta_e$  est l'angle de contact à l'équilibre,  $\gamma_{sv}$  est la tension superficielle de l'interface solide-vapeur,  $\gamma_{sl}$  est la tension superficielle de l'interface solide-liquide et  $\gamma_{lv}$  est la tension superficielle de l'interface liquide-vapeur.

L'approche de P.G. de Gennes a permis de montrer que l'angle de contact peut être déduit de la polarisabilité du solide  $\alpha_s$  et de celle du liquide  $\alpha_l$  [51], si les dipôles de surface sont petits et que les forces dispersives sont dominantes :

$$\cos \beta_e = 2 \cdot \frac{\alpha_s}{\alpha_l} - 1 \quad (1.4)$$

où  $\beta_e$  est l'angle de contact à l'équilibre,  $\alpha_s$  est la polarisabilité du solide et  $\alpha_l$  est la polarisabilité du liquide.



**Figure 1.14** Images MEB de couches de *N,N*-diéthylldicarbazole (EtCz)<sub>2</sub> déposées sur de l'ITO faites à des températures différentes [49].

A gauche : le dépôt s'est fait à température ambiante.

A droite : le dépôt s'est fait à 90 °C. L'insert en haut à gauche est une image de cette couche prise sous un angle rasant.

L'angle de contact mesuré sur les images de la Figure 1.14 est de  $35 \pm 5$  degrés. D'autres études montrent que la morphologie d'un film organique varie en fonction de la température, par

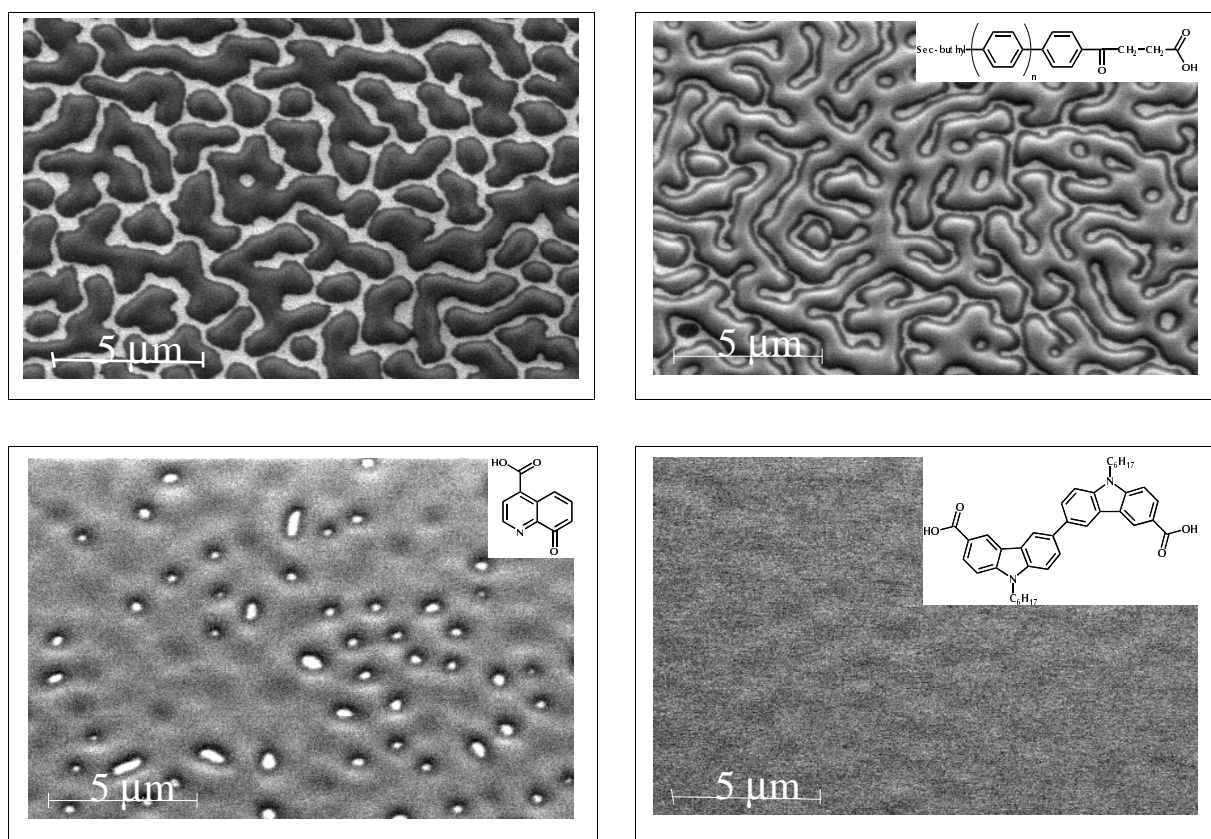
[50] Young, T. *Philos. Trans. R. Soc. London* 95 (1805) 65.

[51] De Gennes, P.G. "Wetting - statics and dynamics" *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 827-863.

exemple, Yase *et al.* montrent le même comportement avec un film de TPD déposé sur de l'ITO [52].

L'affinité entre le substrat et l'organique est donc essentielle pour l'obtention d'un film continu. Cette affinité ne dépend que des propriétés de l'interface, sa polarisabilité, en particulier.

Une couche auto-assemblée à l'interface permet de faire varier la polarisabilité de la surface et ainsi de modifier la mouillabilité du film organique. Les images de la Figure 1.15 montrent une étude de ce phénomène.



**Figure 1.15** Images MEB des couches d' $(EtCz)_2$  faites sur l'ITO modifié ou non à 100°C [49].

Les molécules greffées sur l'ITO apparaissent dans le coin droit des images.

Ces images illustrent parfaitement la dépendance de la morphologie du film avec la polarisabilité de la molécule greffée à l'interface.

[52] Yase, K.; Yoshida, Y.; Sumimoto, S.; Tanigaki, N.; Matsuda, H. & Kato, M. "Aggregation mechanism of triphenyldiamine" *Thin Solid Films* 273 (1996) 218-221.

## La force image [53]

Par définition, le potentiel de surface d'un métal est l'énergie nécessaire pour qu'un électron de la surface puisse s'échapper dans le vide depuis le niveau de Fermi. Lorsqu'un électron est extrait du métal, une charge positive est induite à la surface de celui-ci. La force d'attraction entre l'électron situé à une distance  $r$  et la charge positive induite est équivalente à la force qui existe entre l'électron et la charge positive localisée en  $-r$ . Cette charge positive est appelée *la charge image* et la force d'attraction est nommée *la force image* qui est donnée par :

$$F_x = \frac{q^2}{16 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \quad (1.5)$$

où  $F_x$  est la force image,  $q$  est la charge élémentaire de l'électron,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $r$  est la distance.

L'énergie potentielle de l'électron  $E(r)$  à une distance  $d$  de la surface est donc donnée par :

$$E(r) = -\frac{q^2}{16 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (1.6)$$

Si on ne considère plus le système « métal- vide » mais le système « métal – organique », des sites conjugués se trouvent très proches de l'électrode. Ces sites créent un effet défavorable à l'injection, car les porteurs de charge extraits de l'électrode peuvent y être piégés dans la partie négative du potentiel de la force image près de l'électrode [54].

La condition pour que le piégeage ait lieu, dans le cas des électrons, est que le niveau de Fermi  $\epsilon_x$  de l'électrode soit plus grand que l'affinité électronique  $\chi_0$  du matériau corrigée par l'énergie potentielle de la force image à la distance  $r$ .

$$\epsilon_x > \chi_0 - \frac{q^2}{16 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (1.7)$$

où  $\epsilon_x$  est le niveau de Fermi,  $\chi_0$  est l'affinité électronique,  $q$  est la charge élémentaire,  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  la permittivité du matériau et du vide respectivement et  $r$  la distance.

---

[53] Bussac, M.N.; Michoud, D. & Zuppiroli, L. "Electrode injection into conjugated polymers" *Phys. Rev. Lett* 81 (1998) 1678-1681.

[54] Tutis, E.; Bussac, M.N. & Zuppiroli, L. "Image force effects at contacts in organic light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3880-3882.

En l'absence de force image, les porteurs de charge ne seraient pas piégés puisqu'en général  $\chi_0 > \epsilon_x$ , mais ils le sont à cause même de l'existence de la charge image créée. Loin de l'interface, les charges piégées peuvent être considérées comme une couche dipolaire à l'interface « électrode – organique ». Cette couche fait augmenter la barrière d'injection à l'interface. L'équation 1.7 nous indique que plus les niveaux d'énergie considérés sont proches, plus fort sera l'effet de la force image. Effectivement, si on considère qu'il y a  $10^{18}$  sites accessibles par  $m^2$  à une distance de 3 Å de l'interface, que l'affinité électronique est de -3,0 eV et que le niveau de Fermi de l'électrode est de -3,2 eV, la couche dipolaire créée par la force image augmente la barrière d'injection de -0,39 eV. Au lieu d'être simplement de 0,2 eV, la barrière est maintenant de 0,59 eV simplement à cause du potentiel créé par la force image [55].

La meilleure évidence de l'effet de la charge image est le travail de Zuppiroli *et al.* [55], où l'ajout d'une chaîne insaturée à l'interface « électrode – organique » permet de diminuer le courant de retour dû à la force image et ainsi d'abaisser fortement le seuil de fonctionnement des dispositifs organiques. Une autre indication de cet effet est le travail de Campbell *et al.* [56] concernant l'injection d'électrons dans l'Alq<sub>3</sub>. Ils mesurent la barrière d'injection d'une série d'électrodes métalliques dont les potentiels de surface  $\phi$  vont de -2,7 eV pour le Samarium à -5,6 eV pour le Platine. Ils trouvent que la barrière à franchir pour les électrodes dont le contact est mauvais, c'est-à-dire  $\phi$  en-dessous -4 eV, par rapport à l'affinité électronique de l'organique, ici de -3,0 eV, est directement donnée par la différence des niveaux énergétiques. Par contre, avec les métaux dont le potentiel de surface est au-dessus de -3 eV, comme le calcium ou le samarium, l'interface présente une barrière de 0,6 eV qui n'est pas attendue. Probablement cette barrière provient de la couche dipolaire créée par l'effet de la force image.

## I.5 Objectifs de ce travail

Pour modifier le potentiel de surface des électrodes, l'acide carboxylique a été choisi comme groupe d'attachement, car il s'adsorbe bien sur les surfaces d'oxydes. Les électrodes étudiées sont de deux types, l'ITO et l'aluminium, car ce sont des matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication d'OLED. Pour étudier l'effet de la force image, des chaînes aliphatiques sont insérées entre le groupe d'attachement et le corps des molécules. Ces chaînes servent « d'espaceurs » moléculaires à l'interface, afin d'éloigner les premiers sites accessibles aux porteurs de charge.

Bien des inconnues demeurent quant aux phénomènes liés aux couches auto-assemblées aux interfaces des OLED. La forme de la liaison entre la surface et le groupe acide, son influence sur la

---

[55] Zuppiroli, L.; Si-Ahmed, L.; Kamaras, K.; Nüesch, F.; Bussac, M.N.; Ades, D.; Siove, A.; Moons, E. & Grätzel, M. "Self-assembled monolayers as interfaces for organic opto-electronic devices" *Eur. Phys. J. B* 11 (1999) 505-512.

[56] Campbell, I.H.; Davids, P.S.; Smith, D.L.; Barashkov, N.N. & Ferraris, J.P. "The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1863-1865.

variation du potentiel de surface, sont inconnues. La compréhension complète de l'origine du dipôle des molécules à la surface et le rôle joué par le solvant sur la valeur de celui-ci sont encore des sujets à étudier. Quant à l'effet d'espaceur moléculaire, son origine reste encore partiellement à découvrir. La stabilité même de ces couches auto-assemblées n'a pas été étudiée dans le cadre qui nous intéresse. L'effet du greffage sur l'interface complète, c'est-à-dire avec un matériau électro-actif déposé sur l'électrode modifiée, n'a jamais été étudié.

Ce travail va tenter de répondre à ces interrogations !





## Chapitre II

---

### Le greffage en solution

---

Le fonctionnement optimal des diodes électroluminescentes organiques (OLED, acronyme anglais) se heurte à plusieurs problèmes, déjà évoqués dans ce manuscrit, dont l'un est la concordance des niveaux électroniques (affinités électroniques et potentiels d'ionisation) qui permettent le transfert de charge aux différentes interfaces de la diode [20]. Une grande barrière entre les niveaux d'énergie des électrodes et ceux du matériau électroluminescent implique un seuil important pour l'injection des charges. Si le niveau du potentiel de surface des électrons et celui de la bande d'énergie du matériau organique sont trop différents, la barrière à franchir par les porteurs de charge est importante. Il est alors essentiel d'appliquer une grande tension de fonctionnement pour franchir cette barrière. Ceci conduit à une dégradation rapide de la diode [57].

- 
- [57] Appleyard, S.F.J.; Day, S.R.; Pickford, R.D. & Willis, M.R. "Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes" *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 169-173.  
Campbell, I.H.; Kress, J.D.; Martin, R.L. & Smith, L.D. "Controlling charge injection in organic electronic devices using self-assembled monolayers" *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3528-3530.

Le but de ce chapitre est de présenter la première méthode utilisée pour faire coïncider les niveaux énergétiques des porteurs de charge de part et d'autre de l'interface « métal – organique » : l'utilisation de monocouches auto-assemblées déposées à partir d'une solution.

Les monocouches auto-assemblées ont depuis longtemps trouvé leur utilisation dans le contrôle des propriétés des surfaces [58]. Une telle monocouche peut ainsi modifier le potentiel électrochimique des porteurs de charge jusqu'à 1 eV [45] ( $1\text{eV}=96,485\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dans ce chapitre nous avons choisi d'étudier la modification de surface de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de l'aluminium. Ces deux matériaux sont les plus couramment utilisés comme électrodes dans la fabrication des diodes électroluminescentes organiques.

Deux familles de molécules sont utilisées dans ce travail pour modifier les propriétés de surface des électrodes. Il s'agit d'une part d'une série d'acides benzoïques et d'autre part d'une série de dicarbazoles. Chacune de ces familles a une caractéristique physique particulière agissant différemment sur les phénomènes à l'interface : les acides benzoïques possèdent un dipôle permanent modifiant le potentiel de surface à l'électrode et les dicarbazoles agissent principalement comme « espaceurs saturés » grâce à une chaîne aliphatique [55], mais possèdent également un faible dipôle. D'autres phénomènes permettent également l'amélioration de l'injection, comme l'effet du mouillage : lorsqu'une surface est modifiée à l'aide d'une monocouche auto-assemblée, le matériau organique déposé mouille différemment le substrat à cause de la couche adsorbée [49].

L'étude des monocouches se fait par deux techniques macroscopiques : l'isotherme de Langmuir pour caractériser le recouvrement de la surface et la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et la sonde de Kelvin, afin de mesurer l'effet de la couche auto-assemblée sur le potentiel de surface.

## II.1 La description du processus

La création d'une monocouche en solution implique des conditions de travail propres, afin que seules les molécules désirées se greffent sur la surface. Cette manipulation se déroule donc sous atmosphère inerte. Dans notre cas, il s'agit d'une boîte à gants sous argon ou azote. La situation est schématisée sur la Figure 2.1.

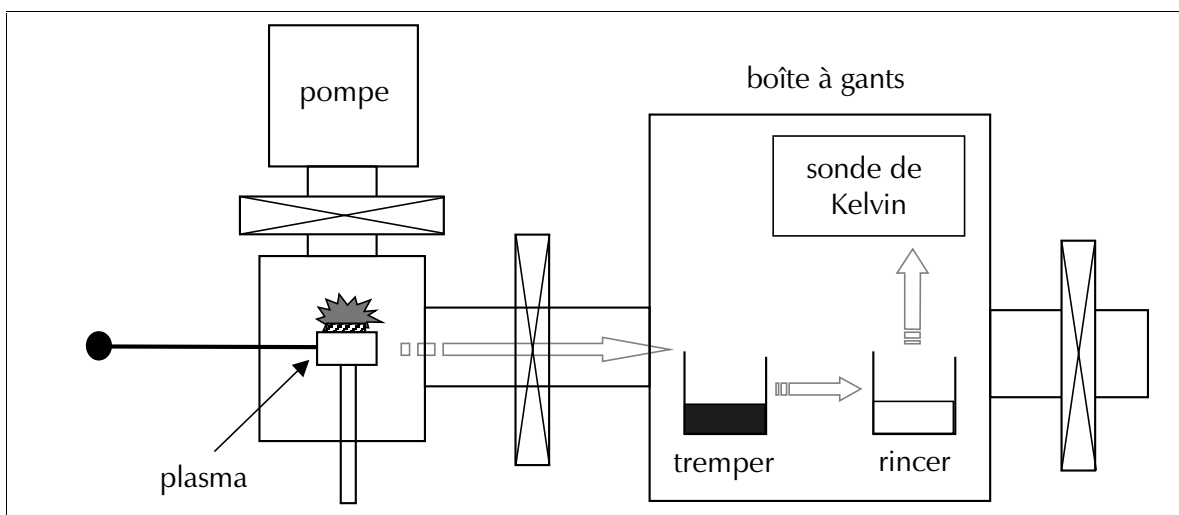
---

[58] Harkins, W.D. & Fischer, E.K. *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 852.

Evens, S.D. & Ulman, A. "Surface-potential studies of alkyl-thiol monolayers adsorbed on gold" *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 462-466.

Bruening, M.; Moons, E.; Yaron-Marcovich, D.; Cahen, D.; Liebman, J. & Shanzer, A. "Polar ligand adsorption controls semiconductor surface-potentials" *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2972-2977.

Campbell, H.I.; Rubin, S.; Zawodinski, T.A.; Kress, J.D.; Martin, R.L.; Smith, D.L.; Barashkov, N.N. & Ferraris, J.P. "Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers" *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 14321-14324.

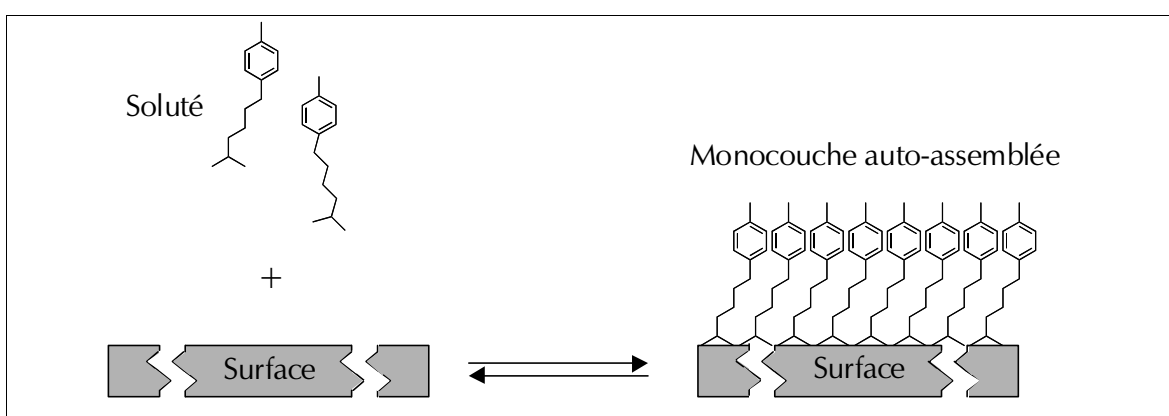


**Figure 2.1** Situation schématisée du greffage en solution.

A gauche, l'enceinte dans laquelle le nettoyage plasma des surfaces est fait (celui-ci est de faible puissance 10W durant 5 minutes à une pression de  $10^{-1}$  Torr). À droite, la boîte à gants (l'atmosphère inerte est soit de l'argon soit de l'azote). Des bouteilles contenant les molécules à greffer s'y trouvent, dans lesquelles on laisse tremper les surfaces à modifier durant 24 heures. Puis les échantillons sont rincés dans le solvant pur ayant servi à faire les solutions de greffage. Finalement, les surfaces sont mesurées à la sonde de Kelvin dans le noir. Les transferts des échantillons sont représentés par les flèches grises.

L'expérimentateur doit souvent transférer les échantillons dans la boîte à gants. Ces manipulations sont délicates, spécialement lors du retrait de la solution de greffage et du rinçage. De plus, la mesure à la sonde de Kelvin se fait dans l'obscurité, cela oblige à un transfert supplémentaire. Ces transferts sont représentés sur la Figure 2.1 par des flèches grises. Lors de toutes ces manipulations, les risques d'abîmer la monocouche sont grands.

## II.2 Isotherme de Langmuir



**Figure 2.2** Principe de la réaction d'auto-assemblage d'une monocouche sur une surface.

L'isotherme de Langmuir, dans la situation que nous considérons, décrit à température constante l'équilibre thermodynamique de la réaction d'adsorption schématisé sur la Figure 2.2 : un soluté en contact avec une surface [42].

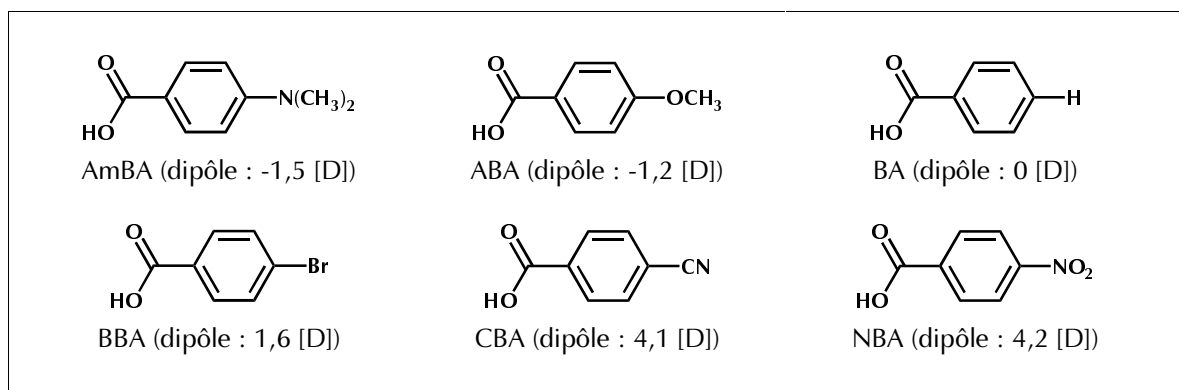
La formule décrivant cet équilibre est donnée par l'équation 2.1. Le développement complet de cet isotherme se trouve dans l'annexe I.

$$\frac{c}{n_{ads}} = \frac{1}{K_{ads} \cdot n^0} + \frac{c}{n^0} \quad (2.1)$$

où  $c$  la concentration du soluté à l'équilibre,  $n_{ads}$  est le nombre de molécules adsorbées,  $K_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et  $n^0$  est le nombre de molécules adsorbées pour une monocouche complète.

## Les molécules utilisées

La première famille de molécules est celle des acides benzoïques, ils sont fournis par Aldrich. Ces molécules, présentées dans la Figure 2.3, servent de molécules modèles, grâce à leur grande variété de dipôles permanents du corps de la molécule  $\mu_{corps}$  allant de -1,5 D à +4,2 D [59] ( $1D=3,336 \cdot 10^{-30}$  C.m). L'attachement à la surface se fait grâce à la présence du groupe acide.



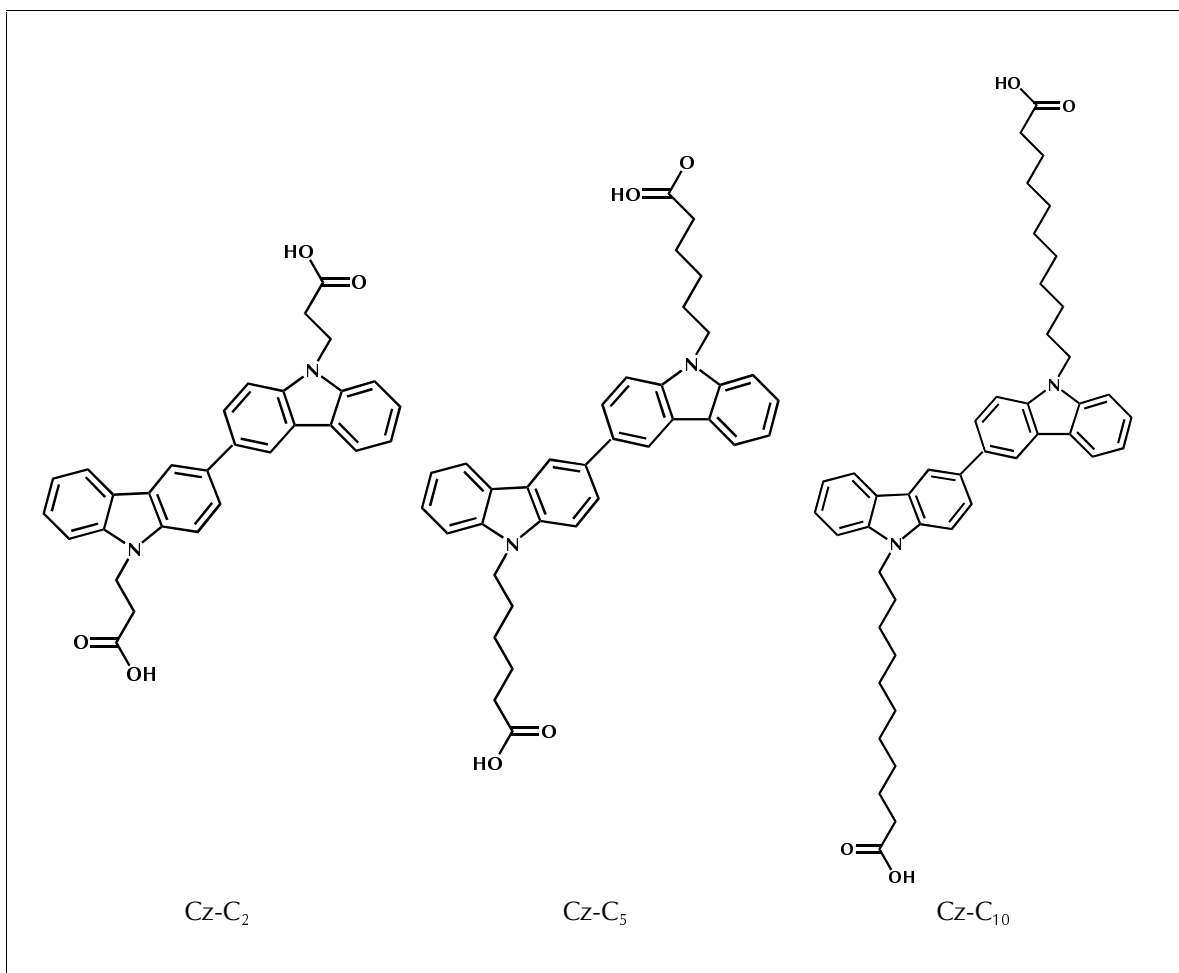
**Figure 2.3** Famille des «benzoïques».

Les dipôles indiqués sont ceux des corps des molécules (c'est-à-dire sans le groupe acide) en phase vapeur [59].

Les notations sont : AmBA pour l'acide *p*-diméthylaminobenzoïque, ABA pour l'acide *p*-méthoxybenzoïque (ou acide *p*-anisic), BA pour l'acide benzoïque, BBA pour l'acide *p*-bromobenzoïque, CBA pour l'acide *p*-cyanobenzoïque et NBA pour l'acide *p*-nitrobenzoïque.

[59] R.C. Weast, "CRC Handbook of chemistry and Physics", 57th edition, CRC Press, Cleveland (1976) E 63-E 65.

Le choix de cette famille se justifie par plusieurs travaux déjà effectués sur des surfaces de GaAs par Bastide *et al.* [60] : dans ce cas précis, le potentiel de surface a été modifié de +0,6 eV pour l'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) et de -0,4 eV pour l'acide *p*-méthoxybenzoïque (ABA). Donc une couche de ces molécules adsorbée sur une surface permet de modifier à volonté son potentiel de surface [61]. Nous avons donc décidé de greffer ces molécules sur les surfaces qui nous intéressent : l'ITO et l'aluminium.



**Figure 2.4** Famille des « carbazoles » ou des espaceurs.

Les notations sont : Cz-C<sub>2</sub> pour l'acide Bicarbazolyl-N,N'-dipropionique, Cz-C<sub>5</sub> pour l'acide Bicarbazolyl-N,N'-dihexanoïque, Cz-C<sub>10</sub> pour l'acide Bicarbazolyl-N,N'-diundecanoïque. Ces molécules furent synthétisées par le Dr Lynda Si-Ahmed durant son travail de doctorat [62].

La deuxième famille, présentée dans la Figure 2.4, est constituée de dimères de carbazole substitués par des chaînes aliphatiques de différentes longueurs (de 2 à 10 carbones) terminées

- [60] Bastide, S.; Butruille, R.; Cahen, D.; Dutta, A.; Libman, J.; Shanzer, A.; Sun, L. & Vilan, A. "Controlling the work function of GaAs by chemisorption of benzoic acid derivatives" *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2678-2684.
- [61] Dhirani, A.-A.; Zehner, R.W.; Hsung, R.P.; Guyot-Sionnest, P. & Sita, L.R. "Self-Assembly of Conjugated Molecular Rods: A High-Resolution STM Study" *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3319-3320.

par le même groupe acide que la famille précédente afin que ces molécules s'attachent sur la surface. Ces chaînes servent de couches moléculaires saturées (ou espaceurs) pour éliminer l'effet de la charge image se créant à l'interface « électrode – organique » (voir chapitre I) [53]. Ces molécules, synthétisées par le Dr Lynda Si-Ahmed lors de son travail de thèse [62], ne présentent pas de dipôles moléculaires. Toutefois un dipôle apparaît lorsqu'elles sont attachées sur une surface. Ce phénomène n'est pas le facteur déterminant de leur action, comme nous le verrons dans la suite de ce travail.

## Mesures effectuées

La démarche pour la mesure de l'isotherme se décompose en trois étapes :

- 1/ La préparation de solutions diluées de concentrations différentes (comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  molaire dans le THF), afin de rester dans les conditions de formation d'une monocouche [63].
- 2/ Le greffage de la molécule fonctionnalisée sur la surface d'une poudre sous agitation durant 24 heures, ceci pour laisser le temps à la monocouche de se former et aux molécules adsorbées à la surface de se réarranger [43]. Après ces 24 heures, la solution est filtrée.
- 3/ La mesure de la concentration adsorbée par spectroscopie UV - Visible.

L'utilisation d'une poudre se justifie simplement par le fait que sa surface spécifique est grande. Comme la proportion de molécules adsorbées est finalement faible (de l'ordre de  $10^{18}$  molécules par mètres carrés [64]), plus la surface à modifier est grande, plus la mesure du taux de recouvrement est précise.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon_{mol} \cdot d \cdot c \quad (2.2)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I$  celle qui est transmise après le passage à travers l'échantillon,  $A$  est l'absorbance de la solution,  $\epsilon_{mol}$  est le coefficient d'extinction molaire,  $d$  est la longueur du chemin optique (généralement 1 cm) et  $c$  est la concentration.

---

[62] Si-Ahmed, L. "Synthèse et auto-assemblage de molécules fonctionnalisées pour dériver les électrodes des dispositifs électroluminescents organiques" Thèse n° 1969 (1999) EPFL.

[63] Radeke, K.H.; Ortlieb, H.J. & Gelbin, D. "Evaluating breakthrough curves with the method of moments for systems obeying the Langmuir isotherm" *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 11-17.

[64] Kruger, J.; Bach, U. & Grätzel, M. " Modification of  $\text{TiO}_2$  heterojunctions with benzoic acid derivatives in hybrid molecular solid-state devices" *Adv. Mater.* 12 (2000) 447-451.

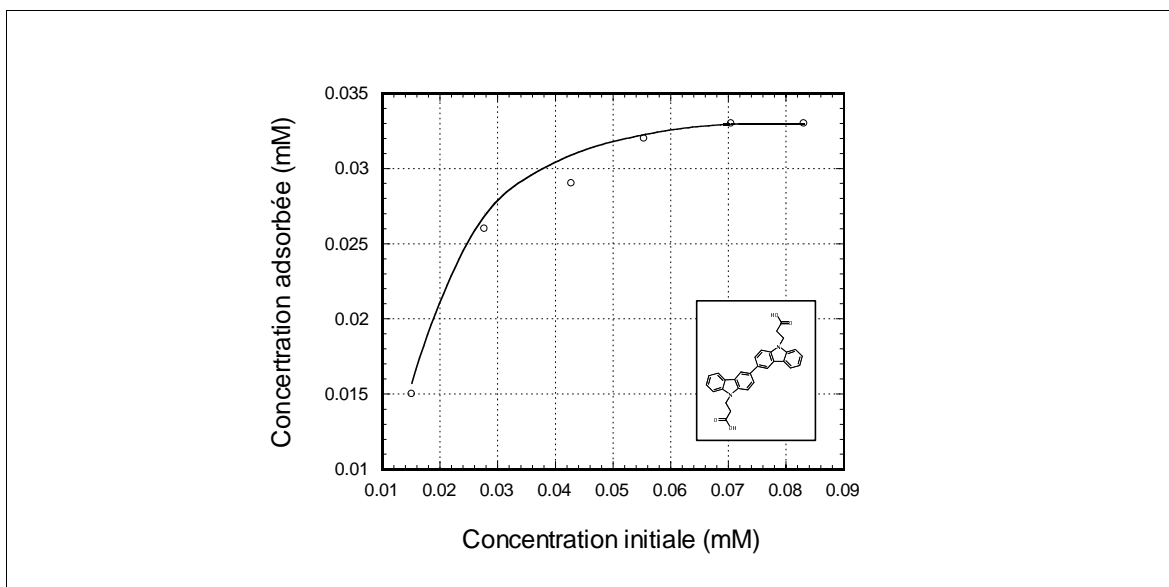
Les concentrations sont déterminées avant et après greffage par spectroscopie UV - Visible. Cette méthode permet de mesurer les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{mol}}$  des molécules en solution par la loi de Lambert - Beer (équation 2.2).

Les poudres d'ITO et d'aluminium utilisées pour le greffage viennent de chez CERAC ; leurs caractéristiques respectives sont :

- 1/ ITO : poudre de 1,25 m<sup>2</sup> par gramme, pureté de 99%, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90-10 wt %.
- 2/ Aluminium : poudre de 7m<sup>2</sup> par gramme, pureté de 99%.

Le greffage des poudres s'effectue sous agitation pendant 24 heures. Les solutions sont filtrées, afin de mesurer la concentration résiduelle en solution. On a ainsi une mesure indirecte de la quantité de molécules greffées sur la surface.

Un exemple d'isotherme pour le dicarbazole Cz-C<sub>2</sub> adsorbé sur l'aluminium est présenté sur la Figure 2.5.



**Figure 2.5** Isotherme de Langmuir du Cz-C<sub>2</sub> sur l'aluminium.

Évolution de la concentration adsorbée en fonction de la concentration initiale. On voit de manière évidente la saturation de la fraction de molécules adsorbées, cela signifie que la surface est recouverte de manière optimale.

Les résultats apparaissent dans le Tableau 2.1. L'aire moléculaire a été calculée, afin de voir si le taux de recouvrement est compatible avec l'existence d'une monocouche. Les incertitudes sont calculées sur la base de la droite de régression obtenue grâce à l'équation 2.1 (voir annexe III).

**Tableau 2.1** Résultats des isothermes de Langmuir.

Surface	Molécules	$n^0$ [ $10^{18}$ moléc./m <sup>2</sup> ]	Aire [ $\text{\AA}^2$ /moléc.]	$K_{\text{ads}}$ [mole <sup>-1</sup> ]
<b>ITO</b>	<b>Cz-C<sub>2</sub></b>	$0,6 \pm 0,2$	$160 \pm 53$	$11'000 \pm 13'300$
	<b>Cz-C<sub>5</sub></b>	$1,1 \pm 0,5$	$90 \pm 40$	$10'000 \pm 15'000$
	<b>Cz-C<sub>10</sub></b>	$0,8 \pm 0,2$	$125 \pm 31$	$40'000 \pm 10'000$
	<b>AmBA</b>	$2,3 \pm 0,4$	$43 \pm 7$	$17'000 \pm 13'000$
	<b>ABA</b>	$2,0 \pm 0,4$	$50 \pm 10$	$10'000 \pm 12'500$
	<b>BA</b>	$2,3 \pm 0,8$	$43 \pm 15$	$18'000 \pm 15'900$
	<b>BBA</b>	$1,7 \pm 0,3$	$58 \pm 10$	$15'000 \pm 13'500$
	<b>CBA</b>	$3,0 \pm 0,7$	$33 \pm 8$	$19'000 \pm 14'500$
	<b>NBA</b>	$1,3 \pm 0,4$	$76 \pm 23$	$16'000 \pm 14'800$
<b>Aluminium</b>	<b>Cz-C<sub>2</sub></b>	$0,5 \pm 0,1$	$200 \pm 40$	$36'000 \pm 17'100$
	<b>Cz-C<sub>5</sub></b>	$0,7 \pm 0,3$	$140 \pm 62$	$21'000 \pm 19'000$
	<b>Cz-C<sub>10</sub></b>	$0,5 \pm 0,1$	$200 \pm 38$	$63'000 \pm 12'000$
	<b>AmBA</b>	$2,8 \pm 0,5$	$35 \pm 6$	$27'000 \pm 14'800$
	<b>ABA</b>	$2,7 \pm 0,5$	$37 \pm 7$	$26'000 \pm 14'600$
	<b>BA</b>	$4,6 \pm 1,5$	$21 \pm 7$	$10'000 \pm 13'300$
	<b>BBA</b>	$3,2 \pm 0,5$	$31 \pm 5$	$15'000 \pm 12'500$
	<b>CBA</b>	$2,2 \pm 0,5$	$45 \pm 10$	$18'000 \pm 13'900$
	<b>NBA</b>	$3,8 \pm 1,3$	$26 \pm 9$	$23'000 \pm 17'500$

Si  $25 \text{ \AA}^2$  est l'aire occupée par un cycle phényle [65], les taux de recouvrement obtenus expérimentalement nous indiquent qu'il s'agit bien d'une monocouche et que celle-ci est relativement compacte.

Il apparaît que la constante d'équilibre calculée pour le Cz-C<sub>10</sub> est nettement plus grande que pour les deux autres espaceurs. Les hypothèses du modèle de Langmuir ne tiennent pas compte des interactions entre les molécules constituant la monocouche. Les constantes d'équilibre devraient être sensiblement les mêmes dans le cas des espaceurs, car le groupe d'attachement est le même et la taille de ces molécules est semblable. Cette très nette différence de  $K_{\text{ads}}$  provient de la stabilisation justement due à l'interaction entre les chaînes aliphatiques des molécules voisines. Cela rend l'adsorption du Cz-C<sub>10</sub> encore plus favorable que dans la situation décrite par le modèle de Langmuir. Cette situation sort des hypothèses posées pour l'isotherme. Ce cas spécial parmi les carbazoles peut être traité avec l'isotherme de Foaler-Guggenheim [58], qui tient compte des interactions entre molécules voisines, mais par souci de cohérence, nous n'en tenons pas compte ici. Les couches faites avec les acides

[65] Wei, X.; Jeglinski, S.A. & Vardeny, Z.V. "Photoresponse and electroresponse studies of polymer light-emitting diodes" *Synthetic Met.* 85 (1997) 1215-1218.



benzoïques peuvent aussi être traitées avec cet isotherme, car les dipôles permanents de ces molécules interagissent bien évidemment entre eux.

Les constantes d'équilibre calculées pour les acides benzoïques sont du même ordre de grandeur que celles publiées dans la littérature pour des systèmes voisins [66].

## l'enthalpie libre d'adsorption

Il est aussi possible de calculer l'enthalpie libre standard d'adsorption de Gibbs  $\Delta_{ads}G$  de nos molécules à température ambiante grâce à la loi d'action de masse (équation 2.3), les erreurs indiquées dans le Tableau 2.2 sont celles dues à la propagation de l'erreur sur  $K_{ads}$  :

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \cdot \ln(K_{ads}) \quad (2.3)$$

où  $\Delta_{ads}G^0$  est l'enthalpie libre standard d'adsorption,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $K_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

L'enthalpie libre d'adsorption de Gibbs  $\Delta_{ads}G$  (définie comme la dérivée partielle de  $G$  par rapport à l'avancement de la réaction) est une grandeur qui permet de prédire le sens dans lequel une réaction chimique se fera. Ainsi [67] :

$$\Delta_{ads}G = \Delta_{ads}G^0 - RT \cdot \ln(K_{ads}) \quad (2.4)$$

où  $\Delta_{ads}G$  est l'enthalpie standard d'adsorption,  $\Delta_{ads}G^0$  est l'enthalpie libre standard d'adsorption,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $K_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

- $\Delta_{ads}G < 0$  Évolution spontanée dans le sens des produits. Réaction exergonique.
- $\Delta_{ads}G > 0$  Évolution spontanée dans le sens des réactifs. Réaction endergonique.
- $\Delta_{ads}G = 0$  Équilibre chimique.

Dans notre situation, nous avons donc une réaction exergonique (Tableau 2.2), en effet la réaction d'adsorption est spontanée. Le même ordre de grandeur pour l'enthalpie libre a été trouvé par le Dr L. Si-Ahmed [62]. Elle a obtenu une enthalpie libre de  $-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour l'adsorption d'un dérivé d'oligo(paraphénylène) sur une poudre d'ITO similaire à celle utilisée dans ce travail. Les erreurs sur  $\Delta_{ads}G^0$  proviennent de la propagation de celles sur  $K_{ads}$ .

[66] O'Hagan, D.; Kunadaki, I.; Petty, M.; Takaya, H. & Pearson, C. "Synthesis and Langmuir isotherms of difluorostearic acids " *J. Fluorine Chem.* 90 (1998) 133-138.

[67] Atkins, P.W. "Physical Chemistry" 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 274-275.

**Tableau 2.2** Enthalpie libre standard d'adsorption à 298.15 K.

Surface	Molécules	$K_{\text{ads}}$ [mole <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{ads}}G^0$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>ITO</b>	<b>Cz-C<sub>2</sub></b>	11'000 ± 13'300	-22,8 ± 25,5
	<b>Cz-C<sub>5</sub></b>	10'000 ± 15'000	-22,9 ± 34,0
	<b>Cz-C<sub>10</sub></b>	40'000 ± 10'000	-26,2 ± 6,5
	<b>AmBA</b>	17'000 ± 13'000	-24,2 ± 18,2
	<b>ABA</b>	10'000 ± 12'500	-22,8 ± 25,7
	<b>BA</b>	18'000 ± 15'900	-24,2 ± 20,9
	<b>BBA</b>	15'000 ± 13'500	-23,8 ± 20,5
	<b>CBA</b>	19'000 ± 14'500	-24,4 ± 17,7
	<b>NBA</b>	16'000 ± 14'800	-23,9 ± 21,3
<b>Aluminium</b>	<b>Cz-C<sub>2</sub></b>	36'000 ± 17'100	-25,9 ± 12,2
	<b>Cz-C<sub>5</sub></b>	21'000 ± 19'000	-24,6 ± 21,7
	<b>Cz-C<sub>10</sub></b>	63'000 ± 12'000	-27,3 ± 12,2
	<b>AmBA</b>	27'000 ± 14'800	-25,2 ± 12,5
	<b>ABA</b>	26'000 ± 14'600	-25,1 ± 13,5
	<b>BA</b>	10'000 ± 13'300	-22,8 ± 27,4
	<b>BBA</b>	15'000 ± 12'500	-23,9 ± 18,9
	<b>CBA</b>	18'000 ± 13'900	-24,2 ± 18,3
	<b>NBA</b>	23'000 ± 17'500	-24,8 ± 18,2

### II.3 Mode de liaison

La nature d'une liaison chimique peut être déterminée en mesurant la force de la liaison entre les deux partenaires en jeu et les possibilités sont multiples : liaison covalente, liaison ionique, pont hydrogène ou liaison due aux forces de Van der Waals, pour citer les principales. L'ordre de grandeur des énergies de liaison est indiqué dans le Tableau 2.3.

**Tableau 2.3** Ordre de grandeur des énergies potentielles dans différentes situations [68].

Type de liaison	Énergie typique (kJ·mole <sup>-1</sup> )
Covalente	-300
Ion - ion	-250
Pont hydrogène	-20
Ion - dipôle	-15
Dipôle - dipôle	-0,3 à -2

[68] Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1994) 765-768.

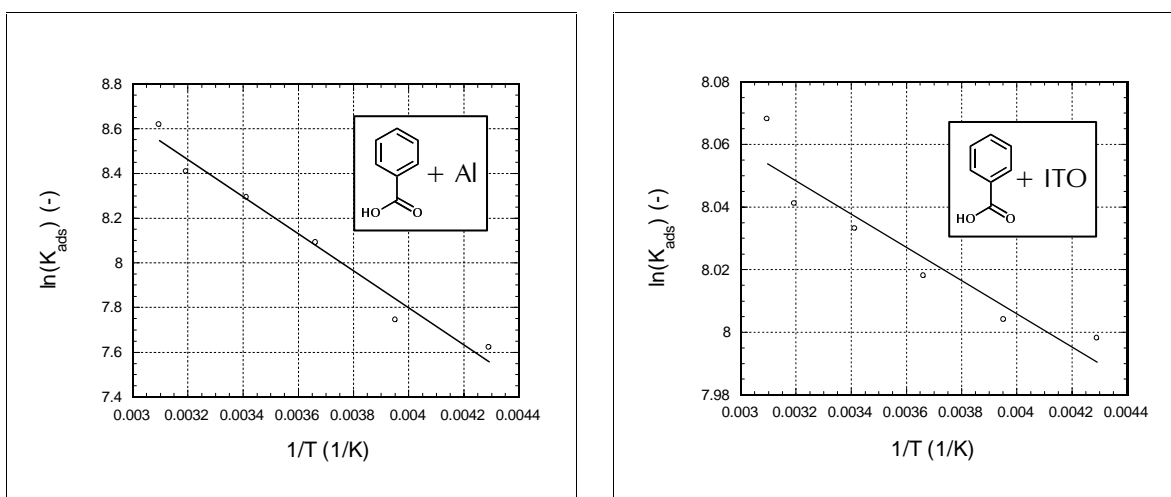
Pour estimer la force de la liaison entre le groupe d'attachement choisi (l'acide carboxylique) et les surfaces utilisées, une étude en température est nécessaire. En faisant varier la température, la constante de réaction ( $K_{ads}$ ) change en relation avec l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta_{ads}H^0$ ) selon la loi de Van't Hoff (équation 2.5) [69], qui s'écrit aussi de manière linéaire (équation 2.6).

$$\left( \frac{\partial \ln(K_{ads})}{\partial T} \right)_{n^0} = \frac{\Delta_{ads}H^0}{RT^2} \quad (2.5)$$

où  $T$  est la température,  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre d'adsorption,  $n^0$  le taux de recouvrement à saturation,  $\Delta_{ads}H^0$  est l'enthalpie d'adsorption et  $R$  la constante des gaz parfaits.

$$\left( \frac{\partial \ln(K_{ads})}{\partial (1/T)} \right)_{n^0} = - \frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \quad (2.6)$$

Les isothermes ont été réalisés avec l'acide benzoïque dans le THF aux températures suivantes : -40, -20, 0, 20, 40 et 50 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2.6. Le choix de l'acide benzoïque comme molécule modèle pour cette étude de force de liaison se justifie comme suit : la seule contribution à la force de liaison est celle du groupe acide. Sans substituant en *para* sur le cycle phényle, il n'y aura pas d'autre influence sur le phénomène d'adsorption que l'affinité entre le groupe d'attachement et la surface.



**Figure 2.6** Régressions linéaires dérivées de la formule de Van't Hoff.

A gauche : les résultats pour le greffage de l'acide benzoïque sur l'aluminium.

A droite : les résultats pour le greffage de l'acide benzoïque sur l'ITO.

[69] Atkins, P.W. « Physical Chemistry », 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 285.

Il est dès lors possible de calculer l'enthalpie de liaison entre la molécule adsorbée et la surface (les erreurs indiquées sont celles obtenues lors de la régression linéaire) :

- 1/ Sur l'ITO :  $\Delta_{\text{ads}}H^0 = -0,06 \pm 0,01 \text{ eV}\cdot\text{molécule}^{-1}$  (soit  $-5,7 \pm 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ )
- 2/ Sur l'aluminium :  $\Delta_{\text{ads}}H^0 = -0,11 \pm 0,01 \text{ eV}\cdot\text{molécule}^{-1}$  (soit  $-10,6 \pm 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ )

On constate tout d'abord que l'enthalpie d'adsorption de l'acide benzoïque sur l'aluminium est deux fois plus grande que sur l'ITO, du fait de la plus grande affinité du groupe acide pour la surface de l'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en réalité) que pour l'ITO due à la basicité plus grande de l'oxyde l'aluminium.

Ces résultats impliquent que la liaison avec la surface (dans les 2 cas) est une liaison électrostatique relativement faible (voir Tableau 2.3) : il semble qu'il s'agisse en fait d'une physisorption plus que d'une chimisorption. Effectivement, l'ordre de grandeur de l'énergie d'une chimisorption est au-dessous de  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  et la liaison est généralement covalente, alors que l'énergie typique d'une physisorption se situe en-dessus de  $-25 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$  [70]. Cette liaison est malgré tout suffisamment forte pour ne pas être brisée rapidement par l'agitation thermique ( $kT$  à 298,15 K vaut à peu près :  $0,025 \text{ eV}\cdot\text{molécule}^{-1}$  soit  $2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ ).

Avec l'enthalpie libre d'adsorption calculée plus haut, on peut déduire la valeur de l'entropie standard d'adsorption à 298,15 K :

$$\Delta_{\text{ads}}G^0 = \Delta_{\text{ads}}H^0 - T \cdot \Delta_{\text{ads}}S^0 \quad (2.7)$$

où  $\Delta_{\text{ads}}G^0$  est l'enthalpie libre standard d'adsorption,  $\Delta_{\text{ads}}H^0$  est l'enthalpie standard d'adsorption,  $T$  est la température et  $\Delta_{\text{ads}}S^0$  est l'entropie standard d'adsorption.

On obtient donc pour l'acide benzoïque à 298,15 K les résultats suivants :

- 1/ Sur l'ITO :  $\Delta_{\text{ads}}S^0 = -64 \pm 62 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- 2/ Sur l'aluminium :  $\Delta_{\text{ads}}S^0 = -42 \pm 44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de l'ordre moléculaire lors de l'adsorption. L'adsorption des acides carboxyliques sur une surface d'ITO ou d'aluminium est donc un processus spontané et exothermique.

Malheureusement, tous les paramètres thermodynamiques calculés ne permettent pas de décrire complètement le mode de liaison entre la surface et le groupe acide. La seule certitude que nous avons est qu'il s'agit d'une physisorption et que l'interaction entre la surface et le

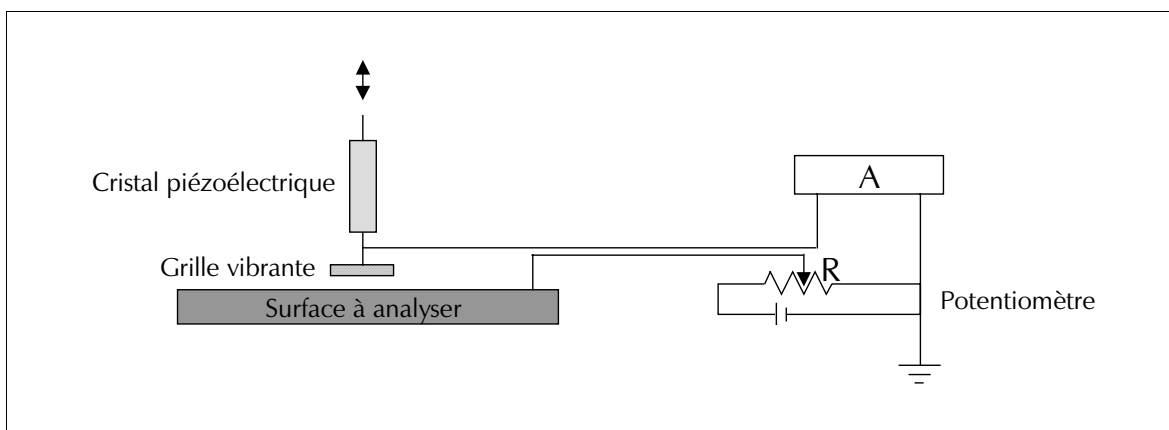
---

[70] Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1994) 986.

groupe acide se fait par des forces de Van der Waals et que la liaison sur l'aluminium en solution est nettement plus forte que sur l'ITO. Ces valeurs associées avec d'autres mesures faites dans la suite de ce travail vont permettre d'affiner la description de la liaison à la surface des acides benzoïques.

## II.4 Sonde de Kelvin

La sonde de Kelvin mesure la variation locale du niveau du vide à une interface [71,72]. Dans le cas d'un matériau conducteur, cette méthode, non destructive, donne une mesure relative du potentiel de surface des électrons qui est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la surface et l'emmener à l'infini avec une énergie cinétique nulle [73]. L'électron devant passer à travers l'interface, son énergie est grandement influencée par les caractéristiques électriques et morphologiques de celle-ci [74]. Dès lors, cette mesure électrostatique est un indicateur extrêmement sensible des conditions de surface et est affectée par les couches adsorbées ou évaporées se trouvant sur son trajet.



**Figure 2.7** Schéma de principe de la sonde de Kelvin.

La grille vibrante est l'électrode de référence (généralement en or). L'échantillon est placé au plus près de l'électrode de référence afin de créer un condensateur plan de capacité variant avec le temps.

La Figure 2.7 représente schématiquement une sonde de Kelvin : on crée un condensateur plan en approchant une grille vibrante (l'électrode de référence) d'une électrode

[71] Cette technique fut pour la première fois utilisée en 1861 par W. Thompson Kelvin qui devint par la suite Lord Kelvin.

[72] Tunbridge, P. «Lord Kelvin: his influence on electrical measurements and units», London Peregrinus Cop., London (1992).

[73] Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 366-367.

[74] Baikie, I.D. "An introduction to the Kelvin Probe", Pobret Gordon University (1996).

immobile constituée du matériau dont on cherche à obtenir le potentiel de surface [75]. Des explications complémentaires sur la sonde de Kelvin se trouvent en annexe II.

Rappelons maintenant l'effet sur le potentiel de surface d'une couche dipolaire adsorbée à la surface d'un échantillon. Le sens du dipôle à la surface est l'élément déterminant pour modifier le potentiel de surface. Les couches dipolaires créent un potentiel que les électrons de la surface doivent franchir. Ce potentiel peut être favorable ou défavorable pour l'extraction d'un électron selon l'orientation du dipôle. Si la charge partielle positive portée par la molécule adsorbée se trouve du côté de la surface, un potentiel supplémentaire est créé pour l'électron. Le niveau local du vide a donc augmenté. Cette configuration est cependant favorable au passage des trous. Si la molécule adsorbée a un dipôle dans le sens inverse (la charge partielle négative du côté de l'interface) le potentiel créé va favoriser l'extraction d'un électron et le niveau local du vide sera abaissé. Cela va défavoriser le passage d'un trou à travers l'interface. Pour la suite, nous considérerons un dipôle faisant augmenter le niveau local du vide comme positif et un dipôle faisant diminuer le niveau local du vide comme négatif.

## Mesures effectuées

Maintenant que le principe de la mesure à la sonde de Kelvin a été décrit, les surfaces modifiées peuvent être discutées. La démarche se compose en 2 étapes, le greffage et la mesure à la sonde de Kelvin. L'étape de greffage se déroule selon le mode opératoire suivant :

- 1/ La surface à modifier est tout d'abord nettoyée dans des solvants sous ultrasons, trois fois avec de l'éthanol, puis trois fois avec de l'acétone.
- 2/ Un nettoyage mécanique est effectué avec une solution aqueuse d'Hellmanex II [76], un surfactant exempt de phosphate et de sulfate. Puis trois lavages à l'eau bidistillée sont effectués sous ultrasons afin d'éliminer les traces de surfactant.
- 3/ Juste avant le greffage, les surfaces à modifier sont soumises à un plasma d'argon de faible puissance (10 W) sous une pression de  $10^{-1}$  Torr.
- 4/ L'auto-assemblage se fait dans une solution diluée ( $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  M) pendant 24 heures [77] sous atmosphère inerte (boîte à gants remplie d'Argon).
- 5/ Après ce temps de greffage, les surfaces modifiées sont lavées avec le solvant ayant servi pour la mise en solution de la molécule à l'auto-assemblage.

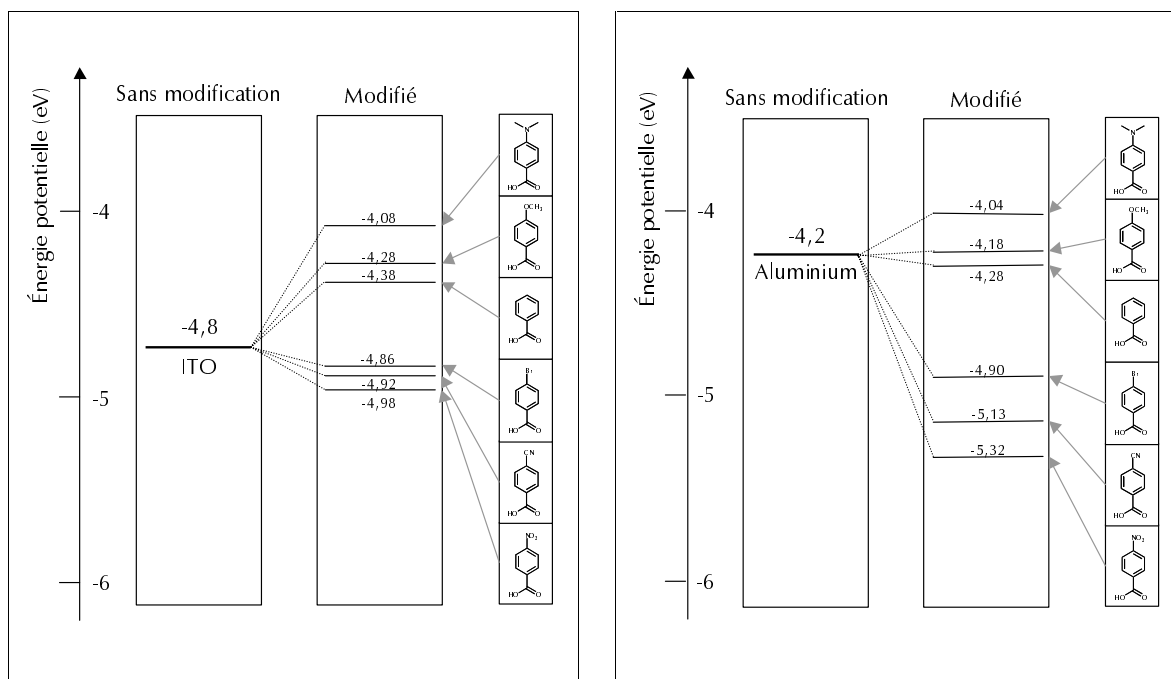
---

[75] Holzl, J.; Wagner, H. & Schulte, F.K. "Solid Surface Physics" Springer-Verlag, Heidelberg (1979).

[76] Savon Hellmanex II, Hellma GMBH & CO, Mullheim, Deutschland.

[77] Zenher, R.W.; Parsons, B.F.; Hsung, R.P. & Sita, L.R. "Tuning the work function of gold with self-assembled monolayers derived from  $X-[C_6H_4-C]_{(n)}C_6H_4-SH$  ( $n=0, 1, 2$ ;  $X=H, F, CH_3, CF_3$ , and  $OCH_3$ )" *Langmuir* 15 (1999) 1121-1127.

La Figure 2.8 rassemble les résultats obtenus par la sonde de Kelvin avec les molécules présentées au début de ce chapitre, sur les deux surfaces sélectionnées :



**Figure 2.8** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin.

La partie gauche montre l'effet des acides benzoïques sur l'ITO et la partie droite l'effet de ces même molécules sur l'aluminium.

Comme décrit par la théorie, les molécules d'acides benzoïques possédant un dipôle négatif (voir Tableau 2.4) diminuent le niveau local du vide et celles avec un dipôle positif l'augmentent. Les différences de potentiels  $\Delta W$  sont définies comme le potentiel de surface de l'ITO seul moins celui de l'ITO modifié. La sonde de Kelvin a une précision de  $\pm 0,05$  eV.

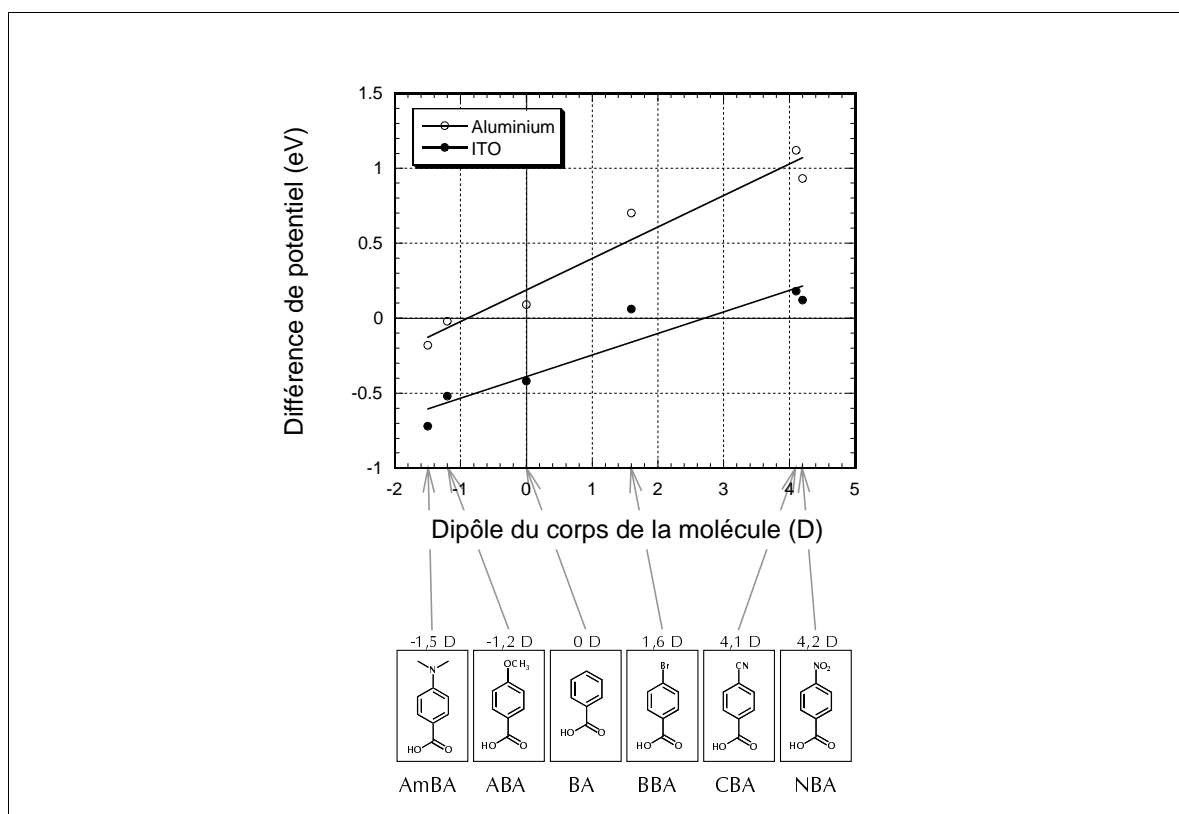
**Tableau 2.4** Mesures sous vide à la sonde de Kelvin, plasma argon.

Molécules	$\mu_{\text{corps}}$ [D]	$\Delta W$ sur l'ITO en solution [eV]	$\Delta W$ sur Al en solution [eV]
<b>AmBA</b>	-1,5	$-0,72 \pm 0,05$	$-0,18 \pm 0,05$
<b>ABA</b>	-1,2	$-0,52 \pm 0,05$	$-0,02 \pm 0,05$
<b>BA</b>	0,0	$-0,42 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,05$
<b>BBA</b>	1,6	$0,06 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$
<b>CBA</b>	4,1	$0,12 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,05$
<b>NBA</b>	4,2	$0,18 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05$

Ainsi pour la famille des acides benzoïques, les dipôles permanents portés par les molécules adsorbées sont le facteur déterminant pour le changement du potentiel de surface. Il est dès lors très intéressant de voir s'il est possible de corréler les mesures faites à la sonde de

Kelvin avec les valeurs des dipôles de ces molécules. Pour ce faire, nous avons choisi de ne considérer que le dipôle du corps de la molécule  $\mu_{\text{corps}}$ , c'est-à-dire la molécule sans son groupe d'attachement (le groupe acide). Ce choix sera discuté plus loin, mais d'ores et déjà, on peut justifier ce choix. La variation des valeurs des dipôles des acides benzoïques vient essentiellement du groupe attaché en *para*. L'influence du groupe acide sur cette valeur reste constante pour toute la famille en phase gazeuse. En fait l'effet du substituant en *para* des acides benzoïques va être déterminant pour l'orientation du dipôle global de la molécule : du fait de l'orientation de son dipôle propre, il peut faire pointer le dipôle global dans sa direction ou dans celle du groupe acide.

Le résultat de cette corrélation est montré sur la Figure 2.9. Les valeurs des dipôles indiquées sont celles des corps des molécules en phase vapeur [59].



**Figure 2.9** Corrélation entre le potentiel de la sonde de Kelvin et les dipôles tirés de [59].

Comme on peut le voir, cette corrélation est particulièrement bonne, compte tenu du fait que la mesure expérimentale a une précision de 0,05 eV et que le taux de recouvrement peut varier d'une molécule à l'autre.

Ceci confirme l'hypothèse de départ, selon laquelle le facteur déterminant pour la modification du potentiel de surface des surfaces est bien le dipôle de la molécule adsorbée.



Cette corrélation montre de plus que c'est avant tout le substituant placé en *para* de l'acide benzoïque qui donne la « direction » du changement de la valeur du potentiel de surface.

On observe de plus que l'effet du groupe d'attachement seul est différent dans le cas de l'ITO et dans celui de l'aluminium : le BA fait diminuer le potentiel sur l'ITO et le fait augmenter sur l'aluminium, cela est dû à la nature de ces surfaces. Ces différences seront discutées dans la suite de ce chapitre.

## II.5 Résultats et discussion

### Le dipôle à la surface

L'effet de la couche dipolaire adsorbée sur la surface peut être décrit à l'aide d'un modèle électrostatique élémentaire. En effet, si on considère les charges partielles portées par la molécule comme deux couches chargées à la surface de l'électrode, on peut écrire [54] :

$$\Delta W = \frac{q \cdot n^0 \cdot \mu_{\text{surface}}}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (2.8)$$

où  $\Delta W$  est la différence du potentiel de surface entre une surface non modifiée et une surface modifiée,  $q$  est la charge élémentaire,  $n^0$  est le taux de recouvrement pour une monocouche complète,  $\mu_{\text{surface}}$  est le dipôle total de la molécule attachée sur la surface et  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  la permittivité de la couche dipolaire et du vide respectivement.

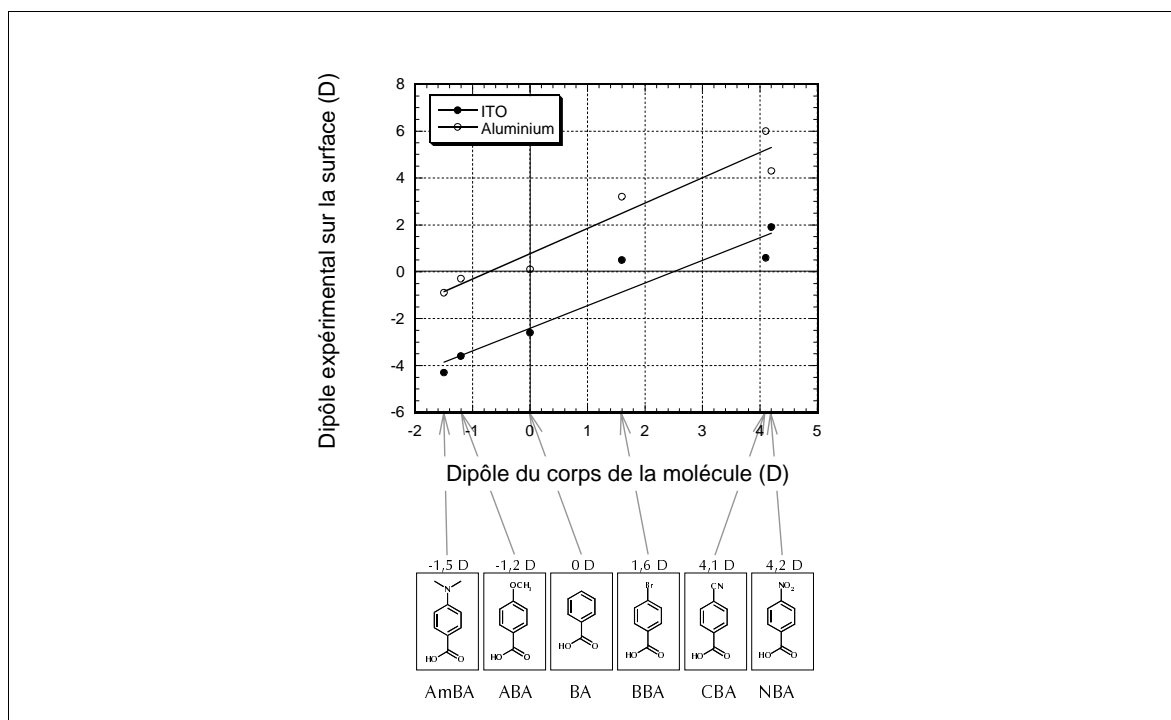
Les résultats des mesures à la sonde de Kelvin et des isothermes de Langmuir sur les deux électrodes considérées (ITO et aluminium) ainsi que le dipôle de la molécule adsorbée  $\mu_{\text{surface}}$  sont résumés dans le Tableau 2.5. Les valeurs ainsi obtenues pour les dipôles des molécules attachées sur la surface  $\mu_{\text{surface}}$  varient de  $-3,6$  D à  $+2,6$  D pour l'ITO et de  $-0,1$  D à  $+5,8$  D pour l'aluminium. La comparaison de ces résultats avec les dipôles moléculaires  $\mu_{\text{corps}}$  pour la famille des acides benzoïques est faite sur la Figure 2.10.

Clairement, l'effet seul du dipôle permanent porté par la molécule n'est pas suffisant pour décrire complètement l'effet de l'adsorption sur le potentiel de surface : la surface intervient aussi par son interaction avec le groupe d'attachement. En séparant l'influence du corps de la molécule et celui du groupe attaché à la surface, il est possible de décrire le comportement du groupe acide en présence de la surface. La Figure 2.10 montre un comportement affine entre le dipôle expérimental  $\mu_{\text{surface}}$  et celui de la littérature  $\mu_{\text{corps}}$  dont la pente de la droite de régression est de 1. Cependant les deux droites ne passent pas par l'origine. C'est dans ce fait qu'il faut chercher l'influence du groupe d'attachement.

**Tableau 2.5** Valeurs des dipôles des couches auto-assemblées.

Ces valeurs sont calculées à partir de l'équation 2.7 en considérant  $\epsilon$  égal à 5,3 pour la famille des acides benzoïques et 2,5 pour les espaceurs [59].

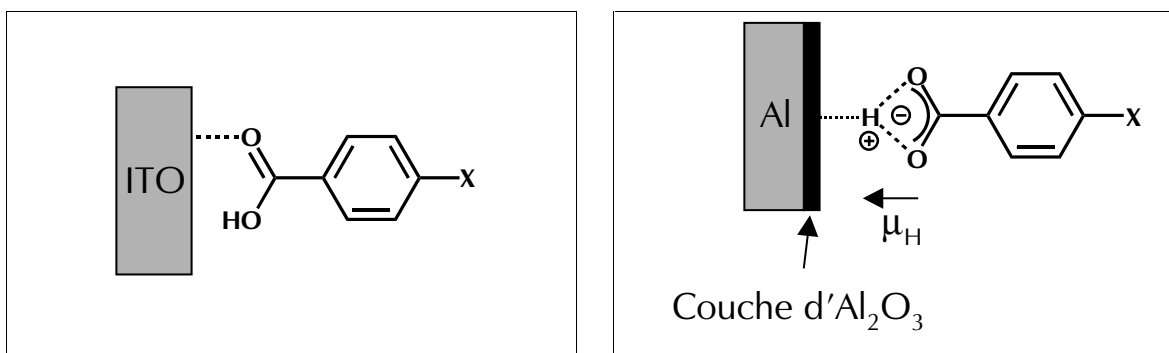
Surface	Molécules	$n^0$ [ $10^{18}$ moléc./ $m^2$ ]	$\phi_{\text{exp}}$ [eV]	$\Delta W$ [eV]	$\mu_{\text{surface}}$ [D]	$\mu_{\text{corps}}$ [D]
ITO	Cz-C <sub>2</sub>	$0,6 \pm 0,2$	$-4,60 \pm 0,05$	$-0,20 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,3$	
	Cz-C <sub>5</sub>	$1,1 \pm 0,5$	$-4,55 \pm 0,05$	$-0,25 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	
	Cz-C <sub>10</sub>	$0,8 \pm 0,2$	$-4,46 \pm 0,05$	$-0,34 \pm 0,05$	$2,8 \pm 0,2$	
	AmBA	$2,3 \pm 0,4$	$-4,08 \pm 0,05$	$-0,72 \pm 0,05$	$-4,3 \pm 0,3$	-1,5
	ABA	$2,0 \pm 0,4$	$-4,28 \pm 0,05$	$-0,52 \pm 0,05$	$-3,6 \pm 0,4$	-1,2
	BA	$2,3 \pm 0,8$	$-4,38 \pm 0,05$	$-0,42 \pm 0,05$	$-2,6 \pm 0,2$	0,0
	BBA	$1,7 \pm 0,3$	$-4,86 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,2$	1,6
	CBA	$3,0 \pm 0,7$	$-4,92 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	4,1
Aluminium	NBA	$1,3 \pm 0,4$	$-4,98 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,3$	4,2
	Cz-C <sub>2</sub>	$0,5 \pm 0,1$	$-4,46 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,05$	$3,8 \pm 0,6$	
	Cz-C <sub>5</sub>	$0,7 \pm 0,3$	$-4,57 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,05$	$2,8 \pm 0,2$	
	Cz-C <sub>10</sub>	$0,5 \pm 0,1$	$-4,56 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,05$	$4,4 \pm 0,4$	
	AmBA	$2,8 \pm 0,5$	$-4,02 \pm 0,05$	$-0,18 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 0,1$	-1,5
	ABA	$2,7 \pm 0,5$	$-4,18 \pm 0,05$	$-0,02 \pm 0,05$	$-0,1 \pm 0,1$	-1,2
	BA	$4,6 \pm 1,5$	$-4,28 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,1$	0,0
	BBA	$3,2 \pm 0,5$	$-4,90 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,2$	1,6
	CBA	$2,2 \pm 0,5$	$-5,13 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,05$	$5,8 \pm 0,5$	4,1
	NBA	$3,8 \pm 1,3$	$-5,32 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,2$	4,2

**Figure 2.10** Corrélation de mesures expérimentales et des données de la littérature [59].

L'ordonnée à l'origine pour les deux surfaces est très différentes : -2,2 D pour l'ITO et +0,7 D pour l'aluminium. Aucun de ces deux dipôles « groupe acide – surface » n'est favorable à l'injection du porteur de charge respectif des deux surfaces. Pour être favorable sur l'ITO (injection de trous), le dipôle doit être positif afin de varier le potentiel de surface dans le bon sens. Il doit être négatif pour l'injection d'électrons à partir de l'aluminium.

Bien que la valeur du dipôle du groupe acide seul soit de 1,7 D [78], son attachement sur une surface peut le faire varier considérablement (dans notre cas de -2,2 D sur l'ITO et de +0,7 D sur l'aluminium). Cette influence est liée au comportement du proton du groupe acide par rapport à la surface.

Dans le cas de l'alumine, le proton va être plus lié à la surface qu'à l'acide. Alors que dans le cas de l'ITO, c'est plus certainement le groupe COOH qui est lié à la surface par des forces de Van der Waals, comme illustré dans la figure suivante (Figure 2.11) :



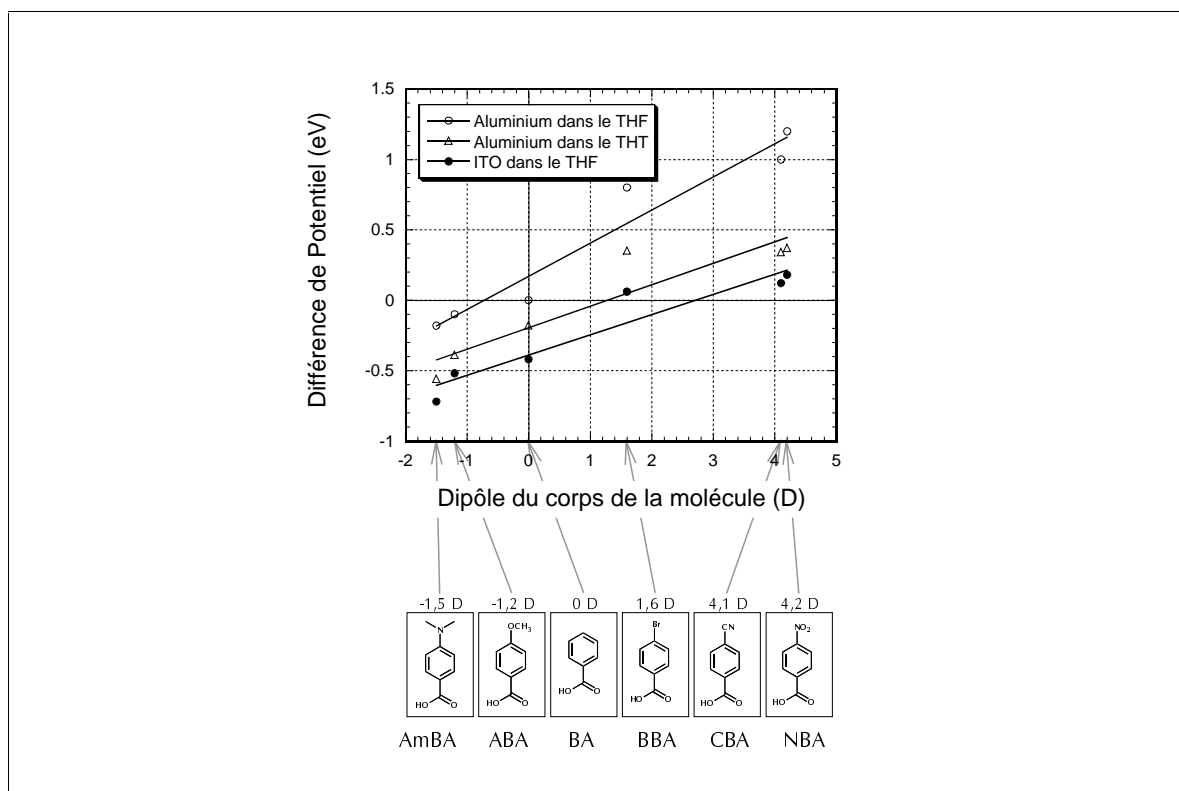
**Figure 2.11** Représentation schématisée du type de liaison entre la surface et le groupe d'attachement.

A gauche, la liaison entre l'ITO et le groupe acide.

A droite, la liaison entre l'aluminium et le groupe acide. Sur cette image, le dipôle supplémentaire dû à la déprotonation du groupe acide est noté  $\mu_H$ .

Lorsque le groupe d'attachement est partiellement déprotoné, il apporte un dipôle supplémentaire (noté  $\mu_H$  dans la Figure 2.11) qui dans le cas de l'alumine est défavorable, car il fait varier le potentiel de surface dans le mauvais sens. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures dans un solvant différent du THF ont été faites. De manière à ce que le dipôle du solvant soit semblable ainsi que sa taille, le correspondant soufré du THF, le tétrahydrothiofène (THT) a été choisi. Les résultats de ce greffage sont donnés dans la figure suivante (Figure 2.12) :

[78] Exner, O. "Dipole Moment in Organic Chemistry" Georg Theme Publishers, Stuttgart (1975).



**Figure 2.12** Corrélation de mesures expérimentales dans le THF et le THT et des données de la littérature. Les valeurs de la littérature viennent de [59].

Le THT étant moins oxydant que le THF, le taux d'oxydation de l'aluminium à la fin du temps de greffage est moins important lors de son utilisation, le groupe acide est ainsi moins déprotoné, car sur de l'aluminium peu oxydé, peu de sites accepteurs pour le proton sont disponibles, ce qui n'est pas le cas sur l'alumine. Comme la déprotonation de l'acide induit un dipôle positif supplémentaire  $\mu_H$  lors de la création de la monocouche, cette contribution supplémentaire est proportionnellement moins importante dans le THT. Les différences mesurées sur le potentiel de surface sont donc moins importantes que dans le cas de greffage dans le THF.

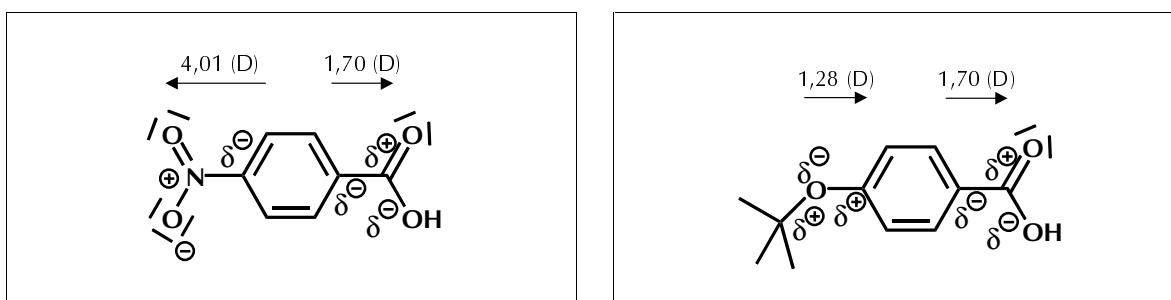
Cet effet négatif créé par le groupe d'attachement sur les deux surfaces peut être ou ne pas être compensé par le dipôle porté par le corps de la molécule  $\mu_{\text{corps}}$ . Une façon de décrire cela est de considérer les valeurs de dipôle de groupe  $\mu_{\text{groupe}}$ . En effet, pour les petites molécules, le dipôle peut être déterminé très précisément grâce à une addition vectorielle. Ceci se fait en attachant un « vecteur dipôle » à chaque atome et à chaque liaison. Ceci a déjà été fait pour des groupes entiers [21]. Les normes de ces vecteurs pour les groupes qui nous intéressent apparaissent dans le Tableau 2.6.

**Tableau 2.6** Valeurs des dipôles de groupe.

Ces valeurs sont la norme du vecteur décrivant l'effet du groupe considéré (quand ils sont attachés à un carbone aromatique) sur la valeur totale du dipôle de la molécule. Ces valeurs viennent de [80, 79].

Groupe	$\mu_{\text{groupe}}$ [D]
Dimethylamino ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )	1,61
Methoxy ( $\text{OCH}_3$ )	1,28
Bromo ( <b>Br</b> )	1,57
Acide ( <b>COOH</b> )	1,70
Cyano ( <b>CN</b> )	4,05
Nitro ( <b>NO<sub>2</sub></b> )	4,01

Pour mieux illustrer cette notion de détermination vectorielle du dipôle, deux exemples sont détaillés dans la Figure 2.13 :

**Figure 2.13** Exemples graphiques de l'addition vectorielle pour le calcul du dipôle.

Pour l'acide *p*-nitrobenzoïque (à gauche), les deux vecteurs pointent dans des directions opposées et donc se soustraient, pour l'acide *p*-méthoxybenzoïque (à droite), les vecteurs sont dans la même direction et donc les normes s'additionnent.

Ces valeurs de dipôle de groupe nous permettent d'interpréter l'effet du corps de la molécule par rapport au dipôle global mesuré sur l'électrode. Pour avoir un dipôle global favorable sur la surface, le substituant en *para* du groupe acide doit avoir une valeur suffisamment grande pour compenser l'effet défavorable du système « groupe d'attachement – surface ». Pour l'ITO, le substituant doit pouvoir compenser un dipôle de  $-2,2$  D. En d'autres termes, le substituant doit être assez électroattracteur pour avoir un dipôle global positif. C'est le cas particulièrement avec deux molécules, le CBA et le NBA. Les deux substituants ont respectivement  $+4,05$  D et  $+4,01$  D comme dipôle de groupe. Ceci est exactement vérifié

[79] Carey, F.A.; Sundberg, J "Advanced Organic Chemistry" 3<sup>rd</sup> edition, De Boeck University, New York (1995) 390.

Israelachvili, J. N. "Intramolecular and Surface Forces" Accademic Press Ltd., London (1992) 49.

par les mesures faites avec la sonde de Kelvin (voir Figure 2.8). Pour l'électrode en aluminium greffée dans le THF, le substituant attaché en *para* doit être suffisamment électrodonneur pour compenser les +0,7 D créés par le système « groupe d'attachement – surface ». C'est le cas avec l'ABA et l'AmBA ( $\mu_{\text{groupe}} = -1,28$  D et  $-1,61$  D respectivement).

## Traitement par rapport à l'acidité

Une autre façon d'aborder la réactivité de ces molécules attachées sur la surface est de considérer leur acidité. Le  $pK_a$  du groupe carboxylique est celui d'un acide faible, mais il peut varier en fonction de son environnement. L'acide benzoïque (BA) a un  $pK_a$  de 4,18, l'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) de 3,45 et l'acide *p*-diméthylaminobenzoïque (AmBA) de 4,62 [80]. Ces molécules sont donc toutes des acides faibles ne pouvant pas protoner la surface spontanément. Par contre, il est possible de lier leur acidité à leur réactivité et à leur dipôle. De ce fait, on disposera d'un nouvel éclairage sur la réaction d'adsorption des acides benzoïques : comme l'effet du groupe d'attachement sur la variation du potentiel de surface dépend de son taux de déprotonation, le  $pK_a$  de ces molécules doit intervenir. Pour cela, il nous faut une échelle relative, c'est la constante de Hammett.

Louis P. Hammett a le premier suggéré, en 1937, qu'il est possible de quantifier la réactivité des acides benzoïques en fonction de leur acidité [81]. Il a cherché à quantifier l'effet des substituants attachés sur l'acide benzoïque.

A l'équilibre, les constantes de vitesse de deux réactions impliquant les acides benzoïques sont, dans le modèle de Hammett, reliées entre elles par deux constantes ( $\sigma$  et  $\rho$ ) :

$$\log\left(\frac{k_0}{k}\right) = \sigma \cdot \rho \quad (2.9)$$

où  $k$  est la constante de vitesse de l'acide substitué,  $k_0$  la constante de vitesse de l'acide benzoïque,  $\sigma$  est une constante ne dépendant que des substituants et  $\rho$  une constante ne dépendant que du type de réaction.

La constante  $\sigma$  est définie comme [81] :

$$\sigma = \log K_a^0 - \log K_a = pK_a^0 - pK_a = \Delta pK_a \quad (2.10)$$

où  $\sigma$  est une constante ne dépendant que des substituants,  $K_a$  est la constante d'équilibre de l'acide substitué,  $K_a^0$  celle de l'acide benzoïque.

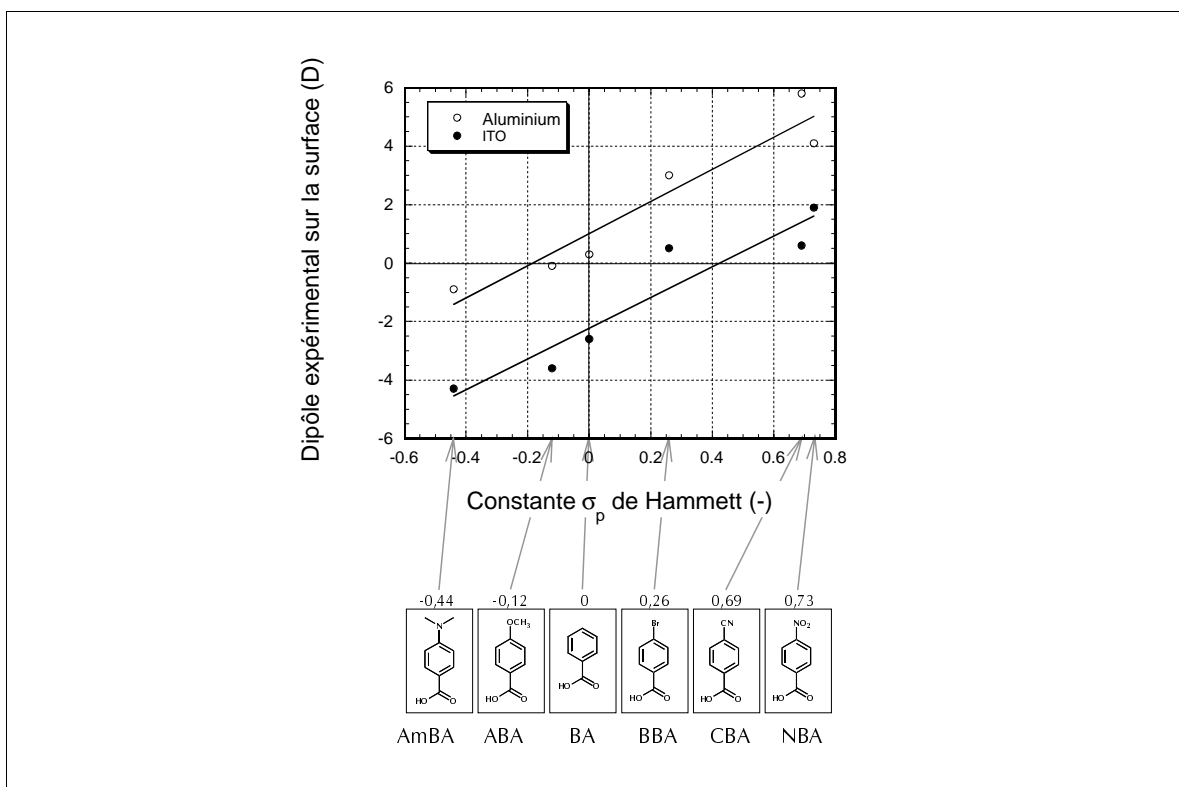
[80] Hart, H. & Conia, J.-M. "Introduction à la chimie organique" 4<sup>ème</sup> édition, InterEdition, Paris (1987) 300.

[81] Wells, P.R. "Linear Free Energy Relationships" Academic Press Inc. (London) Ltd. (1968) 8-16.

Donc, par la relation de Hammett, il est possible d'exprimer nos résultats en fonction de l'acidité (Tableau 2.7 et Figure 2.14).

**Tableau 2.7** Valeurs des dipôles mesurés sur la surface et constante de Hammett  $\sigma_p$  pour les substituants en *para* utilisés dans ce travail. Ces valeurs sont celles du groupe attaché à un carbone aromatique.

Molécules	$\mu_{\text{surface}}$ sur l'aluminium [D]	$\mu_{\text{surface}}$ sur l'ITO [D]	$\sigma_p$ [-]
<b>AmBA</b>	$-0,9 \pm 0,1$	$-4,3 \pm 0,3$	-0,44
<b>ABA</b>	$-0,1 \pm 0,1$	$-3,6 \pm 0,4$	-0,12
<b>BA</b>	$0,3 \pm 0,1$	$-2,6 \pm 0,2$	0,00
<b>BBA</b>	$3,0 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	0,26
<b>CBA</b>	$5,8 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,1$	0,69
<b>NBA</b>	$4,1 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$	0,73



**Figure 2.14** Corrélations de mesures à la sonde de Kelvin en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p$ .

Ce traitement est consistant avec les résultats expérimentaux. En effet, selon Hammett, la réactivité des acides benzoïques substitués ne dépend que des substituants. Ainsi, plus le composé est acide, plus son dipôle sera grand. Dans notre cas où la réaction a lieu en solution, l'attachement sur la surface va varier avec l'acidité du composé, dans la mesure où lorsque le

groupe acide se déprotone, l'équilibre entre la forme carboxylate et la forme carboxylique dépend du  $pK_a$ . Dès lors, dans un solvant protique, l'influence de l'acidité de la molécule sera grande sur la force de la liaison et le taux de recouvrement : des mesures de greffage de l'acide benzoïque sur l'alumine en solution aqueuse ont bien montré l'effet du pH lors de l'adsorption [82]. C'est notamment le cas pour Madsen *et al.* [83] qui obtiennent un taux de recouvrement trois fois plus grand lors du greffage à un pH de 5,9 par rapport à celui obtenu à un pH de 3,7. Les mesures en solution présentées dans ce chapitre ont été faites dans un solvant aprotique (le THF ou le THT), afin d'éviter ce fort effet du pH sur le taux de recouvrement. Seul l'état de la surface (plus ou moins oxydée) intervient dans le taux de déprotonation du groupe d'attachement. Malgré tout, il est possible de lier la variation du potentiel de surface et le  $pK_a$  en phase vapeur des molécules greffées, grâce au dipôle. En effet, ce dipôle est lié à la variation du potentiel par l'équation 2.8 et au  $pK_a$  par la relation de Hammett, équation 2.10.

## II.6 Conclusions

La modification à l'aide des monocouches auto-assemblées en solution est une méthode relativement efficace pour ajuster le potentiel de surface des porteurs à la surface des électrodes. Il est possible d'obtenir un éventail relativement large de potentiel de surface grâce aux acides benzoïques substitués. Néanmoins, nous avons vu dans cette étude que cette méthode ne donne pas de bons résultats. En effet, varier dans le bon sens le potentiel de surface sur l'aluminium ou sur l'ITO n'est obtenu que dans de rares cas. Le solvant est le facteur principal de ce problème : son action oxydante sur l'aluminium déprotone l'acide ce qui crée un dipôle supplémentaire que les groupes en *para* utilisés ont du mal à contrebalancer. Sur les électrodes d'ITO, le problème est inverse, la déprotonation serait avantageuse, mais la basicité de cet oxyde n'est pas assez grande pour provoquer le transfert du proton.

Un autre problème, qui sera détaillé dans le chapitre III, est l'effet d'écrantage du solvant : les solvants utilisés sont polaires afin de solubiliser les acides benzoïques. Les dipôles du solvant peuvent interagir avec ceux des molécules à greffer et ainsi diminuer l'effet de la monocouche. De plus, l'utilisation de solution pour le greffage n'est pas optimale pour l'industrialisation de cette technique vis-à-vis du temps nécessaire à la création de la monocouche.

Le chapitre suivant présente une méthode innovante pour la création de ces couches auto-assemblées : le greffage sous vide. Cette technique de greffage élimine les deux principaux problèmes de la méthode en solution : le solvant et le temps de greffage.

---

[82] Sohlberg, K.; Pantelides, S.T. & Pennycook, S.J. "Surface reconstruction and difference in surface acidity between  $\gamma$ - and  $\eta$ -alumina" *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 26-29.

[83] Madsen, L. & Blokh, A.M. "Adsorption of benzoic acid on  $\alpha$ -alumina and  $\gamma$ -boehmite" *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 259-262.



## Chapitre III

---

### *Le greffage sous vide : vers l'application technologique*

---

Ce chapitre présente la modification des propriétés d'une électrode à l'aide d'une couche auto-assemblée faite à partir de la phase vapeur d'un composé. Dans un premier temps, cette méthode de greffage sera décrite et justifiée. Il s'ensuivra la présentation des résultats proprement dits, ainsi que la comparaison des résultats obtenus en phase vapeur avec ceux du greffage en solution.

La méthode de création de monocouches sous vide est surtout utilisée pour l'étude de la croissance des films monomoléculaires et de leur structure proprement dite [43], avec pour principal objet la croissance de film d'alkanethiols sur une surface d'or [84]. Nous allons voir dans ce chapitre que cette technique de croissance d'une monocouche sous vide est adaptable au greffage des surfaces des électrodes que nous utilisons.

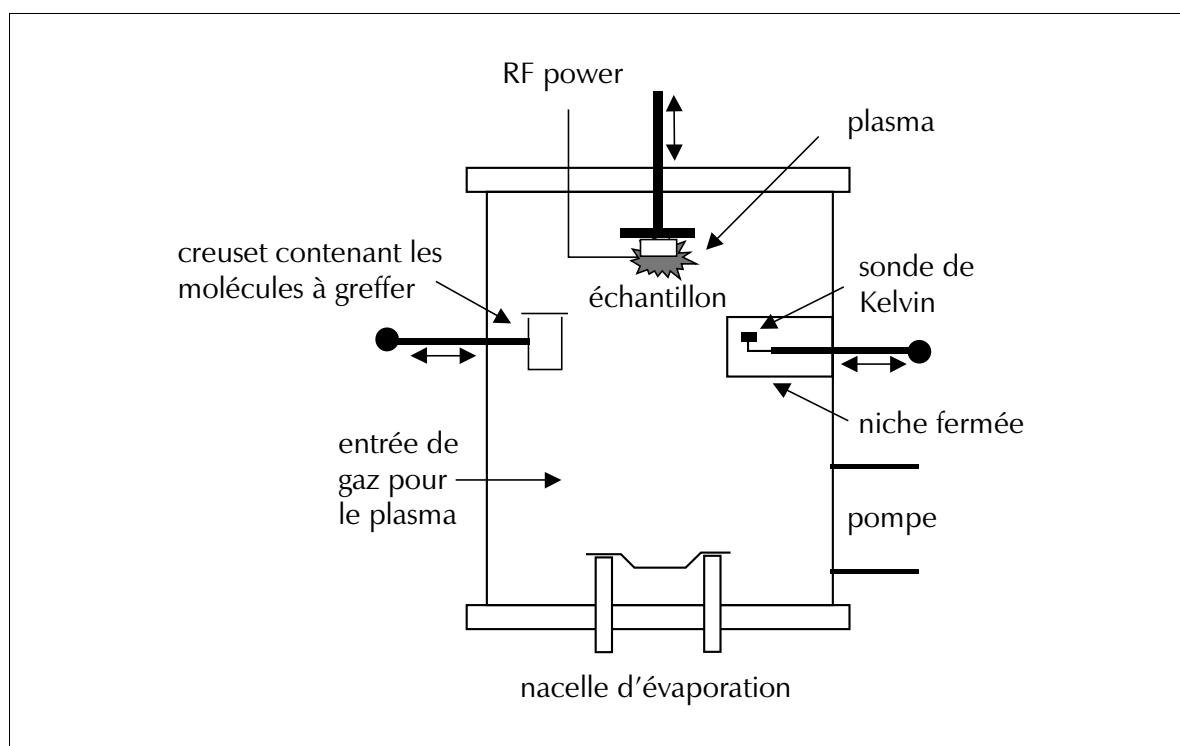
---

[84] Schreiber, F.; Eberhardt, A.; Leung, T.Y.B.; Schwartz, P.; Wetterer, S.M.; Lavrich, D.J.; Berman, L.; Fenter, P.; Eisenberger, P. & Scoles, G. "Adsorption mechanisms, structures and growth of an archetypal self-assembled system: Decanethiol on Au (111)" *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12476-12481.

### III.1 La description du processus

Assembler des molécules sur une surface, sous vide, est un processus assez différent de la méthode présentée au chapitre II. Avec la méthode en solution les différentes étapes de la modification se font en boîte à gants, ce qui implique de nombreuses manipulations des échantillons. Le nouveau processus est schématisé sur la Figure 3.1.

Il s'agit d'une enceinte à vide dans laquelle une sonde de Kelvin est installée sur un bras mobile. La sonde est protégée, entre les mesures, des molécules organiques par une niche fermée. De ce fait, elle n'est jamais en contact avec les vapeurs des produits organiques. Un creuset mobile est fixé à l'intérieur de l'enceinte pour approcher les molécules de la surface à modifier. Ce creuset peut être fermé par un couvercle en dehors de l'utilisation des produits qu'il contient. Le porte-échantillon est fixé sur un axe mobile permettant de le monter ou de le descendre à volonté afin de l'approcher, soit des molécules à greffer, soit de la sonde de Kelvin, sans manipulation de la surface elle-même.



**Figure 3.1** Situation schématisée du greffage sous vide.

La surface à modifier est fixée sur un porte-échantillon mobile qui est connecté à une source de tension extérieure destinée à générer un plasma. Une fois la surface propre son potentiel de surface est mesuré sous vide ( $5 \cdot 10^{-7}$  Torr) avec la sonde de Kelvin fixée sur un bras mobile. Le creuset et la surface à modifier sont mis en contact après cette première mesure durant 1 minute minimum pour s'assurer de la création d'au moins une monocouche (voir chapitre III.2). Puis la sonde de Kelvin est approchée de l'échantillon afin de mesurer l'effet de la monocouche sur le potentiel de surface.

Dans ces conditions, il est possible de modifier les surfaces proprement, c'est-à-dire sans solvant et sans manipulations extérieures et de réduire grandement le temps de greffage par rapport à un greffage en solution (voir paragraphe suivant III.2). Comme l'enceinte à vide est également pourvue de plusieurs creusets d'évaporation, il sera possible d'élaborer des diodes dans de bonnes conditions de propreté (voir les chapitres IV et V). Cette technique sous vide conduit au transfert technologique du greffage.

## III.2 Isotherme de Langmuir

### Développement de l'isotherme

L'adsorption d'un gaz moléculaire, de même que pour le greffage en solution, peut être modélisée avec un isotherme de Langmuir [85]. Dans ce modèle, le nombre de sites d'adsorption occupés est directement relié au nombre de molécules atteignant la surface, dans l'hypothèse que celles-ci y restent. Si le flux de molécules est connu, le taux de recouvrement est alors relié au temps d'exposition. Il s'agit donc de déterminer la dépendance temporelle de la cinétique d'adsorption selon Langmuir.

Comme il s'agit d'une adsorption selon Langmuir, on a une cinétique d'adsorption de la forme suivante [86], (voir aussi chapitre II.2) :

$$\frac{d\theta}{dt} = [k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \theta)] - [k_{des} \cdot \theta] \quad (3.1)$$

où  $\theta$  le taux d'occupation de la surface,  $t$  est le temps,  $k_{ads}$  est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption,  $p$  est la pression partielle du composé et  $k_{des}$  est la constante de vitesse de la réaction de désorption.

La résolution de l'équation 3.1 définit l'évolution temporelle du taux de recouvrement. En posant la condition initiale qu'à  $t=0$  le taux de recouvrement est nul, on obtient :

$$\theta(t) = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{ads} \cdot p + k_{des}} \left( 1 - e^{-(k_{ads} \cdot p + k_{des})t} \right) \quad (3.2)$$

Comme  $k_{des} \ll k_{ads} \cdot p$ , on obtient la forme usuelle de la cinétique de Langmuir pour le taux de recouvrement :

---

[85] Wetterer, S.M.; Lavrich, D.J.; Cummings, T.; Bernasek, S.L. & Scoles, G. "Energetic and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au(111)" *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9266-9275.

[86] Eberhardt, A.; Fenter, P. & Eisenberger, P. "Growth kinetics in self-assembling monolayers: a unique adsorption mechanism" *Surf. Sci.* 397 (1998) L285-L290.

$$\theta(t) = 1 - \left( e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3.3)$$

où  $t$  est le temps et  $\tau$  un temps spécifique.

Cette équation définit un temps spécifique  $\tau$  pour chaque couple « molécule – surface » pour lequel la monocouche est complète. Cette valeur dépend des vitesses d'adsorption ( $k_{\text{ads}}$ ) et de désorption ( $k_{\text{des}}$ ), c'est-à-dire de l'affinité de la molécule pour la surface, ainsi que de la pression partielle  $p$  du composé à greffer. On peut aussi qualifier le recouvrement de la surface par la quantité de molécules reçues durant le temps d'exposition, appelée la dose. Elle est mesurée en Langmuir ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$ ) [43]. Elle dépend de deux grandeurs : la pression en contact avec la surface à greffer du composé organique et le temps d'exposition.

$$Dose = p \cdot t \quad (3.4)$$

où la dose est en Langmuir,  $p$  est la pression partielle,  $t$  est le temps.

En supposant que toutes les molécules qui atteignent la surface s'y greffent [87], il existe une dose minimale et un temps minimal pour la formation d'une monocouche complète.

Rien n'empêche des couches supplémentaires de condenser sur la première monocouche, si la quantité de molécules reçue par la surface est supérieure à la dose minimale. Nous verrons dans la suite de ce travail, que si ces couches existent, elles sont amorphes et qu'elles désorbent très vite (chapitre III.5).

## Les molécules utilisées

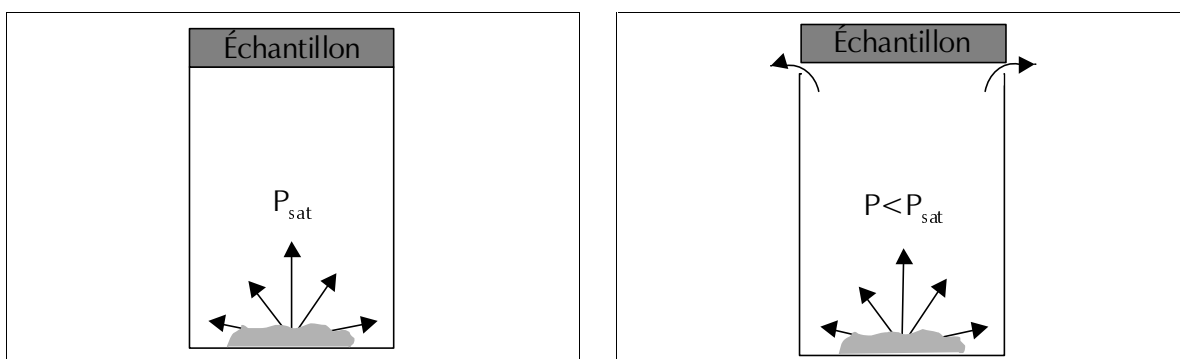
Seule la famille des acides benzoïques a été utilisée avec cette technique. La raison de ce choix est simple : l'étude en solution montre que les dipôles portés par les molécules sont les facteurs principaux du changement du potentiel de surface. Comme cette famille possède un large éventail de dipôles, elle va nous permettre l'étude systématique de l'effet d'une monocouche.

Ces molécules étant très volatiles, la pression partielle pour la fabrication de la monocouche peut être considérée en première approximation comme la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$  de ces composés à température ambiante. En effet, si le système était fermé, la pression maximale possible serait  $p_{\text{sat}}$  car celui-ci serait à l'équilibre thermodynamique (Figure 3.2). Cette pression représente donc un maximum qu'il n'est pas possible de dépasser. Dans la

---

[87] Guo, Q.; Cocks, I. & Williams, E.M. "The adsorption of benzoic acids on a  $\text{TiO}_2(111)$  surface studied using STM, ESDIAD and LEED" *Surf. Sci.* 393 (1997) 1-11.

pratique l'équilibre n'est jamais atteint à cause du pompage pour maintenir le vide et de la distance entre le creuset et l'échantillon (quelques millimètres, Figure 3.2). L'atmosphère n'est donc jamais saturée en molécules et dans un cas général, on opère à  $p < p_{\text{sat}}$ .



**Figure 3.2** Situation idéale et réelle de la disposition entre le creuset et la surface à greffer.

A gauche : modèle pour le calcul de la dose minimale, le système est fermé.

A droite : réalité dans l'enceinte, la distance entre l'échantillon et le creuset est de quelques millimètres.

Or, en pratique, le creuset est disposé de manière à ce que toutes les molécules qui subliment du solide dans la direction de l'échantillon l'atteignent. Ceci est vrai, si la distance à parcourir par les molécules est petite par rapport à leur libre parcours moyen  $L_x$ . Celui-ci est de l'ordre de la dizaine de mètres, car la pression de travail est de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr : à cette pression, pour l'acide benzoïque, le libre parcours moyen est de 19,2 m et se calcule à l'aide de l'équation 3.5 [88]. Cette dimension est nettement plus grande que les dimensions de l'enceinte à vide.

$$L_x = \frac{k_B \cdot T}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_x} \quad (3.5)$$

où  $L_x$  est le libre parcours moyen,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $p$  est la pression de molécules et  $\sigma_x$  est la section efficace de la molécule.

La section efficace considérée pour ce calcul est de  $20 \text{ \AA}^2$ . Elle dépend de l'orientation de la molécule qui est très différente selon son angle d'approche. Nous verrons plus loin que ces molécules une fois adsorbées sur la surface occupent une aire spécifique de l'ordre de  $20 \text{ \AA}^2$  (voir Figure 3.16, page 73).

Dès lors, l'utilisation de la pression  $p_{\text{sat}}$  pour l'estimation de la dose minimale et du temps minimal pour l'obtention d'une monocouche est raisonnable, car il s'agit de la pression de molécules maximale en contact avec la surface à greffer. Donc la situation modèle du creuset fermé permettra de calculer des minima de temps qu'il ne sera pas possible d'abaisser.

[88] Atkins, P.W. "Physical Chemistry" 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 40.

## Estimation des temps de greffage et des doses pour les acides benzoïques

Pour estimer la dose minimale, il faut partir de l'hypothèse que chaque molécule qui a atteint la surface est adsorbée (c'est-à-dire que le coefficient de collage est 1) et qu'elle ne condense pas sur la monocouche déjà formée. Ainsi, dans ces conditions, le nombre de molécules touchant la surface par unité de temps peut être calculé dans le cadre de la théorie cinétique des gaz [89]:

$$n(t) = \frac{1}{2} \cdot N \cdot A \cdot \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \quad (3.6)$$

où  $n(t)$  est le nombre de molécules adsorbées par unité de temps,  $N$  est la densité de molécules,  $A$  la surface à greffer et  $v_x$  la vitesse des molécules dans la direction  $x$  qui est la direction de l'échantillon.

En fonction du temps, on obtient le nombre total de molécules adsorbées  $n_{\text{ads}}(t)$ , cette quantité est comparée au nombre de molécules adsorbées à saturation  $n^0$  des isothermes en solution. Bien que différents, les taux de recouvrement doivent être du même ordre de grandeur, car il s'agit, dans les deux cas du nombre de molécules pour obtenir une monocouche. Cet ordre de grandeur est de  $10^{18}$  molécules par mètre carré [90]. Les valeurs de  $n^0$  en solution sont donc suffisantes pour estimer l'ordre de grandeur du temps d'exposition minimal.

$$n_{\text{ads}}(t) = \frac{1}{2} \cdot N \cdot A \cdot \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \cdot t \quad (3.7)$$

où  $n_{\text{ads}}(t)$  est le nombre total de molécules adsorbées et  $t$  est le temps.

La densité de molécules est reliée à la pression  $p$  dans l'environnement de la surface [91]. En première approximation, cette pression est la pression de vapeur saturante du solide (voir Tableau 3.1).

$$p = N \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle \quad (3.8)$$

où  $p$  est la pression et  $m$  est la masse des molécules.

---

[89] Atkins, P.W. "Physical Chemistry" 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 33.

[90] Moons, E.; Goossens, A. & Savenije, T. "Surface photovoltage of porphyrin layers using the Kelvin probe technique" *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8492-8498.

[91] Atkins, P.W. "Physical Chemistry" 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 35.

La vitesse quadratique moyenne  $\langle v_x^2 \rangle$  des molécules étant reliée à leur température par la relation suivante :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B \cdot T}{m} \quad (3.9)$$

où  $v_x$  est la vitesse des molécules dans la direction  $x$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $m$  est la masse des molécules.

On obtient donc une expression du nombre de molécules adsorbées ne dépendant plus que de la pression, de la surface, de la température et du temps :

$$n_{ads}(t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{p \cdot A \cdot t}{\sqrt{m \cdot k_B \cdot T}} \quad (3.10)$$

Le temps minimal  $t_{min}$  pour la création d'une monocouche est dès lors donné par l'équation 3.11. Effectivement, lorsque  $n_{ads}(t)$  est égal à  $n^0$  en solution, la monocouche est créée.

$$t_{min} = \frac{2 \cdot n^0 \cdot (\sqrt{m \cdot k_B \cdot T})}{p_{sat} \cdot A} \quad (3.11)$$

Cette équation nous indique que pour un taux de recouvrement donné, le temps nécessaire pour l'obtention d'une monocouche est inversement proportionnel à la pression des molécules. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau 3.1.

A partir des temps minimaux, on calcule les doses minimales grâce à la relation 3.12.

$$Dose_{min} = p_{sat} \cdot t_{min} = \frac{2 \cdot n^0 \cdot (\sqrt{m \cdot k_B \cdot T})}{A} \quad (3.12)$$

où  $p$  est la pression partielle,  $t_{min}$  est le temps,  $n^0$  est le nombre de molécules adsorbées à saturation,  $m$  est la masse des molécules,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $A$  est la surface.

Les résultats sont montrés dans le Tableau 3.1. Le taux de recouvrement réel des surfaces greffées sous vide sera calculé plus loin dans ce manuscrit (chapitre III.4).

Les doses calculées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature, par exemple, pour une monocouche complète, Sardar *et al.* trouvent une dose de

1,4 L pour l'obtention d'une couche complète de benzaldehyde sur l'aluminium (111) [92]. Les temps de création d'une monocouche sont relativement courts (entre 2 et 14 secondes). Ces valeurs sont entachées de l'erreur sur la mesure de  $n^0$  en solution, qui est relativement grande, de l'ordre de 30% (voir chapitre II.2). Une autre erreur sur ces calculs est celle du taux de recouvrement à saturation qui n'est pas celui de la situation sous vide. De plus la pression partielle a été surestimée par l'utilisation de  $p_{\text{sat}}$ . Dans la pratique, il a été observé qu'au-delà de 30 secondes, les monocouches sont formées et donc ces temps calculés sont une bonne estimation.

**Tableau 3.1** Estimation des temps de greffage pour l'obtention d'une monocouche sur l'ITO.

Les valeurs des tensions de vapeur viennent de [93], [94], [95] et [96].

La dose et le temps sont indiqués sans marge d'erreur, car il ne s'agit que d'un ordre de grandeur.

Surface	Molécules	$p_{\text{sat}}$ à 298,15K [ $10^{-4}$ ·Torr]	$t_{\text{min}}$ [s]	Dose <sub>min</sub> [L]
ITO	AmBA	$7,54 \pm 0,14$	4	1
	ABA	$2,40 \pm 0,04$	11	1
	BA	$7,55 \pm 0,08$	4	1
	BBA	$3,67 \pm 0,07$	6	1
	CBA	$4,20 \pm 0,08$	9	2
	NBA	$7,56 \pm 0,16$	2	1
Aluminium	AmBA	$7,54 \pm 0,14$	5	2
	ABA	$2,40 \pm 0,04$	14	2
	BA	$7,55 \pm 0,08$	7	3
	BBA	$3,67 \pm 0,07$	11	2
	CBA	$4,20 \pm 0,08$	7	1
	NBA	$7,56 \pm 0,16$	7	3

- [92] Sardar, S.A.; Duschek, R.; Blyth, R.I.R.; Netzer, F.P. & Ramsey, M.G. "The bounding of aldehydes on aluminium: benzaldehyde on Al(111)" *Surf. Sci.* 468 (2000) 10-16.
- [93] Ribeiro da Silva, M.A.V.; Matos, M.A.R.; Monte, M.J.S.; Hillesheim, D.M.; Marques, C.P.O. & Vieira, N.F.T.G. "Enthalpies of combustion, vapour pressures and enthalpies of sublimation of three methoxy-nitrobenzoic acids. Vapour pressure and enthalpies of sublimation of three nitrobenzoic acids" *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 1429-1441.
- [94] Monte, M.J.S. & Hillesheim, D.M. "Vapour pressures, enthalpies and entropies of sublimation of *trans*-cinnamic acid and of nine methoxy and dimethoxycinnamic acids" *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 1443-1456.
- [95] Monte, M.J.S. & Hillesheim, D.M. "Thermodynamic study of the sublimation of six aminomethylbenzoic acids" *J. Chem. Thermodynamics* 33 (2001) 745-754.
- [96] Sidgwick, N.V. & Ewbank, E.K.; "The influence of position on the solubilities of substituted benzoic acids" *J.Chem. Soc. Trans.* 119 (1921) 979-1001.



### III.3 Conditions expérimentales

Les surfaces utilisées sont les suivantes :

- 1/ ITO commercial de la firme Applied Film Corporation de  $25 \Omega/\square$ .
- 2/ Couche de 60 nm d'aluminium évaporé sur un support de verre sous une pression de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr avec un taux de déposition compris entre 15 et  $30 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le greffage s'est déroulé selon la procédure suivante :

- 1/ La surface à modifier est tout d'abord nettoyée par des solvants sous ultrasons, trois fois avec de l'éthanol, puis trois fois avec de l'acétone.
- 2/ Un nettoyage mécanique est effectué avec une solution aqueuse d'Hellmanex II [76], un surfactant exempt de phosphate et de sulfate. Puis trois rinçages à l'eau bidistillée sont effectués sous ultrasons afin d'éliminer les traces de surfactant. Les surfaces ainsi préparées sont conservées dans l'éthanol.
- 3/ Les échantillons sont placés sous vide dans l'enceinte (entre  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr et  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr) durant 12 heures. Ceci permet de désorber les impuretés des surfaces ainsi que le matériau de greffage qui se trouve aussi dans l'enceinte.
- 4/ Avant le greffage, les surfaces à modifier sont soumises à un plasma d'argon ou d'oxygène de faible puissance (10 Watts) sous une pression de  $10^{-1}$  Torr durant 5 minutes. Le plasma argon permet de nettoyer la surface des derniers polluants moléculaires. Le plasma oxygène, lui, permet d'oxyder la surface [24].
- 5/ Les échantillons sont mesurés à la sonde de Kelvin pour connaître leur potentiel de surface avant le greffage. Cette mesure nous permettra de connaître plus exactement l'effet de la monocouche, car le potentiel de surface peut varier d'un échantillon à l'autre de 0,05 eV.
- 6/ Après le nettoyage plasma et la mesure initiale, les surfaces sont mises en contact avec les molécules à greffer durant 1 minute à une pression de travail de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr. Ceci pour s'assurer de l'obtention d'au moins une monocouche.
- 7/ Les surfaces sont mesurées à la sonde de Kelvin une seconde fois, afin de connaître l'effet de la monocouche sur le potentiel de surface.

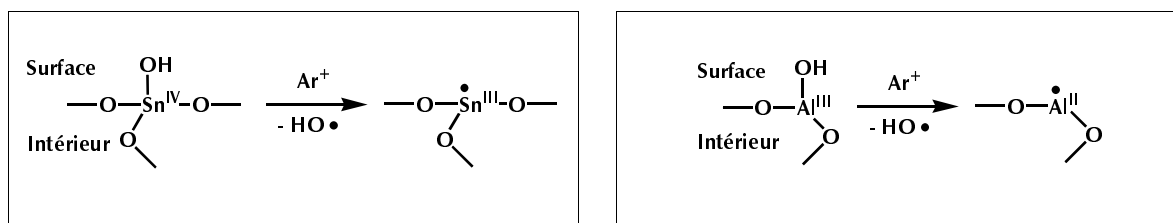
Pour les couches évaporées, le taux de déposition de l'organique est de  $0,1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , la pression de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr et la température est la température ambiante. Des mesures avec la sonde de Kelvin ont été prises à des épaisseurs de 1, 2, 5, 10 et  $20 \text{ \AA}$  pour suivre l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'épaisseur.

### III.4 Sonde de Kelvin

#### Mesures effectuées

Les conditions d'obtention d'une monocouche étant spécifiées, des surfaces d'ITO et d'aluminium ont été greffées et mesurées à la sonde de Kelvin.

Le temps d'exposition choisi nous assure que les surfaces ont reçu une dose suffisante pour un recouvrement optimal. De plus, une exposition prolongée ne change pratiquement pas le potentiel de surface. Effectivement, comme nous le verrons par la suite, une couche plus épaisse de matériau ne présente pas de variation du potentiel avec l'épaisseur à partir de quelques Ångströms (voir les Figures 3.7 et 3.8). Les doses calculées au chapitre III.2 supposent que chaque molécule atteignant la surface s'y greffe. Le plasma activant la surface [97], cette hypothèse semble raisonnable. L'effet du plasma est représenté en Figure 3.3.



**Figure 3.3** Représentation schématique de l'état de surface avant et après plasma.

A gauche : effet du plasma sur la surface de l'ITO.

A droite : la surface de l'aluminium avant (hydroxylée) et après plasma.

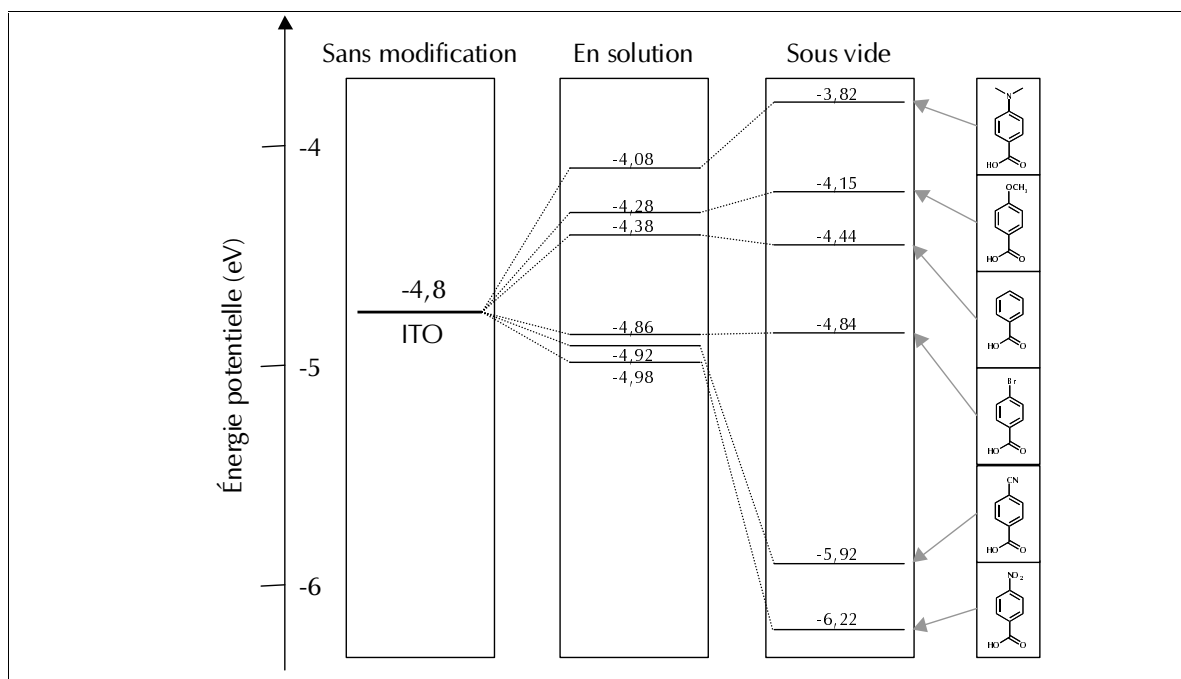
Ainsi préparée, les surfaces sont activées, c'est-à-dire que les radicaux créés par le plasma vont réagir immédiatement avec les groupes d'attachement quand ils sont mis en présence.

Les surfaces ainsi préparées sont mesurées avec la sonde de Kelvin sous vide. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.2. Les mesures présentées ici concernent une surface préalablement nettoyée avec un plasma argon. Ceci, afin de pouvoir comparer avec les mesures faites en solution.

[97] Pereira, G.J.; da Silva, L.P.; Tan, I.H. & Gouvea, D. "Modification of surface properties of alumina by plasma treatment" *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 259-261.

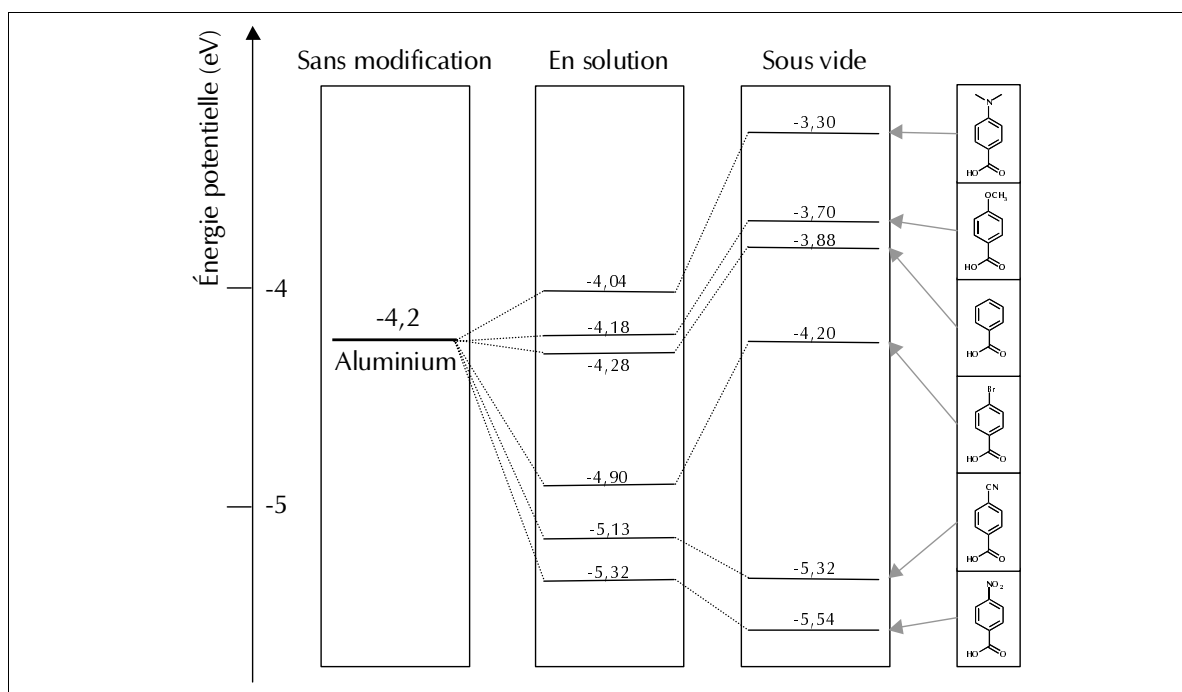
Grundmeier, G. & Stratmann, M. "Influence of oxygen and argon plasma treatments on the chemical structure and redox state of oxide covered iron" *App. Surf. Sci.* 141 (1999) 43-56.

Milliron, D.J.; Hill, I.G.; Shen, C.; Kahn, A. & Schwartz, J. "Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection" *J. Appl. Phys.* 81 (2000) 572-576.



**Figure 3.4** Comparaison du greffage sous vide et en solution pour l'ITO.

Dans les deux cas, la surface a été traitée préalablement au greffage par un plasma argon. Ces valeurs sont indiquées sans marge d'erreur, pour la lisibilité de la figure, les erreurs calculées sur la base d'une incertitude de la mesure de 0,05 eV sont indiquées dans le Tableau 3.2.



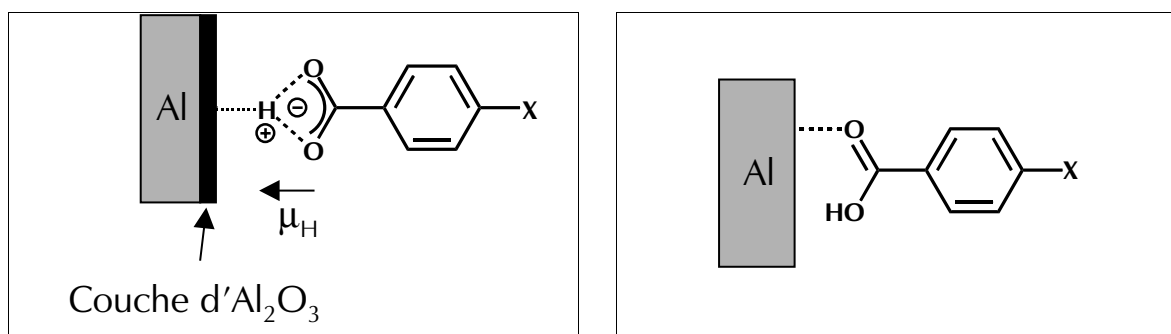
**Figure 3.5** Comparaison du greffage sous vide et en solution pour l'aluminium.

Dans les deux cas, la surface a été traitée préalablement au greffage par un plasma argon. Ces valeurs sont indiquées sans marge d'erreur, pour la lisibilité de la figure, les erreurs calculées sur la base d'une incertitude de la mesure de 0,05 eV sont indiquées dans le Tableau 3.2.

La première constatation sur ces résultats est que l'éventail de potentiel de surface obtenu est beaucoup plus large que dans le cas des greffages en solution. De plus, la direction de la modification du potentiel est identique pour les deux méthodes à l'exception de l'acide benzoïque sur l'aluminium (Tableau 3.2). Cet effet nous permet justement de comprendre ce qui se passe à l'interface entre l'électrode d'aluminium et les acides greffés.

**Tableau 3.2** Mesures sous vide à la sonde de Kelvin, plasma argon, ITO.

Molécules	$\Delta W$ sur l'ITO sous vide [eV]	$\Delta W$ sur l'ITO en solution [eV]	$\Delta W$ sur Al sous vide [eV]	$\Delta W$ sur Al en solution [eV]
<b>AmBA</b>	$-0,98 \pm 0,05$	$-0,72 \pm 0,05$	$-0,90 \pm 0,05$	$-0,18 \pm 0,05$
<b>ABA</b>	$-0,65 \pm 0,05$	$-0,52 \pm 0,05$	$-0,50 \pm 0,05$	$-0,02 \pm 0,05$
<b>BA</b>	$-0,36 \pm 0,05$	$-0,42 \pm 0,05$	$-0,32 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,05$
<b>BBA</b>	$0,04 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$
<b>CBA</b>	$1,12 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,05$
<b>NBA</b>	$1,42 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$	$1,34 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05$



**Figure 3.6** Schématisation des différences de la liaison sur l'aluminium entre la situation en solution et celle sous vide.

A gauche : la liaison entre l'acide et l'aluminium lors du greffage en solution. La surface est oxydée, l'acide peut donc se déprotoner, et induire un dipôle positif supplémentaire  $\mu_{H^+}$ .

A droite : la liaison entre l'acide et l'aluminium lors du greffage sous vide. La surface est proprement nettoyée par le plasma argon, et elle n'est pas oxydée, ainsi, le groupe acide ne peut pas se déprotoner.

L'acide benzoïque est le modèle pour l'attachement de la famille sur la surface, car seul son groupe acide intervient dans la force de liaison. Son comportement différent entre le greffage en solution et sous vide indique que son taux de déprotonation est différent selon qu'il y a intervention d'un solvant ou non [98]. En effet, dans le cas en solution, la différence de potentiel due à l'acide benzoïque sur l'aluminium est de 0,08 eV, ce qui est relativement

[98] Carrara, M.; Nüesch, F. & Zuppiroli, L. "Carboxylic acid anchoring groups for the construction of self-assembled monolayers on organic device electrodes" *Synthetic Met.* 121 (2001) 1633-1634.

faible. Sous vide, cette différence est de -0,32 eV. Dans le premier cas, le groupe d'attachement est donc beaucoup plus déprotoné que dans le second. La basicité de la surface est plus grande en solution que sous vide [99]. En effet, sous vide, après le nettoyage avec le plasma argon, le taux d'oxydation est nettement plus faible qu'en solution et comme il n'y a pas d'agent extérieur oxydant, la surface reste « propre ». Alors qu'en solution, le solvant est un agent oxydant. Ces deux situations sont décrites sur la Figure 3.6.

### III.5 Qualité et stabilité des couches

#### Effet des couches supplémentaires

Il reste une inconnue : a-t-on créé une seule monocouche ou plusieurs couches se sont-elles déposées sur l'échantillon ?

Pour savoir l'effet de plusieurs couches d'acide *p*-nitrobenzoïque et d'acide *p*-diméthylaminobenzoïque, des mesures sur des couches évaporées (20 Å) ont été faites. Les conditions de dépôt de ces couches sont les suivantes :

- 1/ La surface a subi un plasma argon avant le dépôt (10 W,  $10^{-1}$  Torr, 5 minutes), puis a été mesurée à la sonde de Kelvin.
- 2/ Le taux de déposition de l'organique est de  $0,1 \text{ Å}\cdot\text{s}^{-1}$ , la pression de  $5\cdot 10^{-7}$  Torr et la température est la température ambiante. L'épaisseur finale des couches évaporées est de 20 Å. Cette épaisseur nous permet de nous assurer qu'il y a suffisamment de molécules pour obtenir plus d'une monocouche. La croissance de ces films minces n'a pas été étudiée. Mais même s'ils croissent par îlots, cette morphologie dépend de l'organique et de la surface, et ce sont les mêmes conditions que celles de la création de la monocouche.
- 3/ Des mesures avec la sonde de Kelvin ont été prises à des épaisseurs de 1, 2, 5, 10 et 20 Å pour suivre l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'épaisseur.

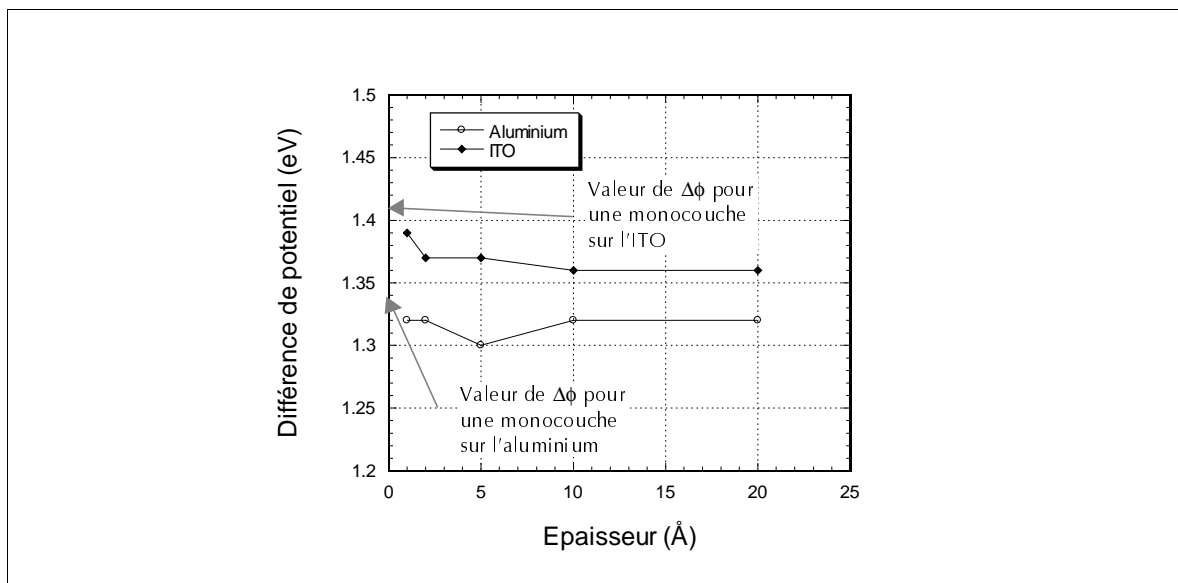
Le dipôle est une grandeur additive, comme montré au chapitre II.5. Si les couches supplémentaires sont organisées, la différence de potentiel de surface augmenterait avec l'épaisseur. Les Figures 3.7 et 3.8 présentent l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'épaisseur.

La différence de potentiel de surface est, aux incertitudes près, la même dans le cas d'une couche évaporée ou d'une monocouche. Ceci n'est possible que s'il existe uniquement un

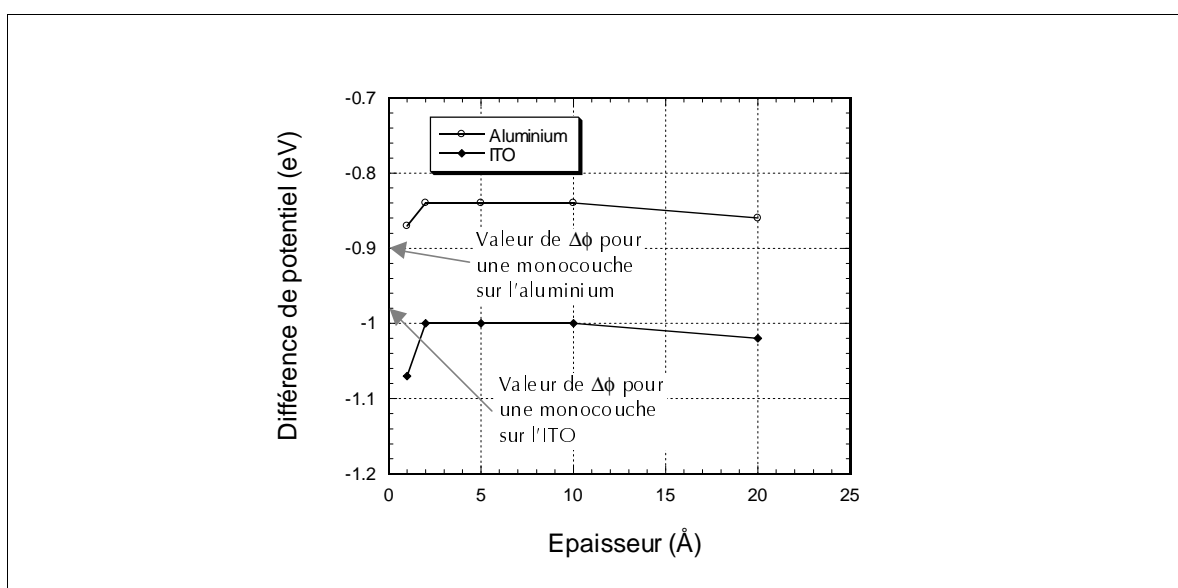
---

[99] Nüesch, F.; Rothberg, L.J.; Forsythe, E.W.; Le, Q.T. & Gao, Y. "A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases" *App. Phys. Lett.* 74 (1999) 880-882.

ordre à la surface au niveau de la première monocouche et pas dans les suivantes. C'est-à-dire qu'au-delà de l'interface, les couches supplémentaires sont amorphes.



**Figure 3.7** Évaporation d'une couche de 20 Å de l'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) sur les deux surfaces étudiées.



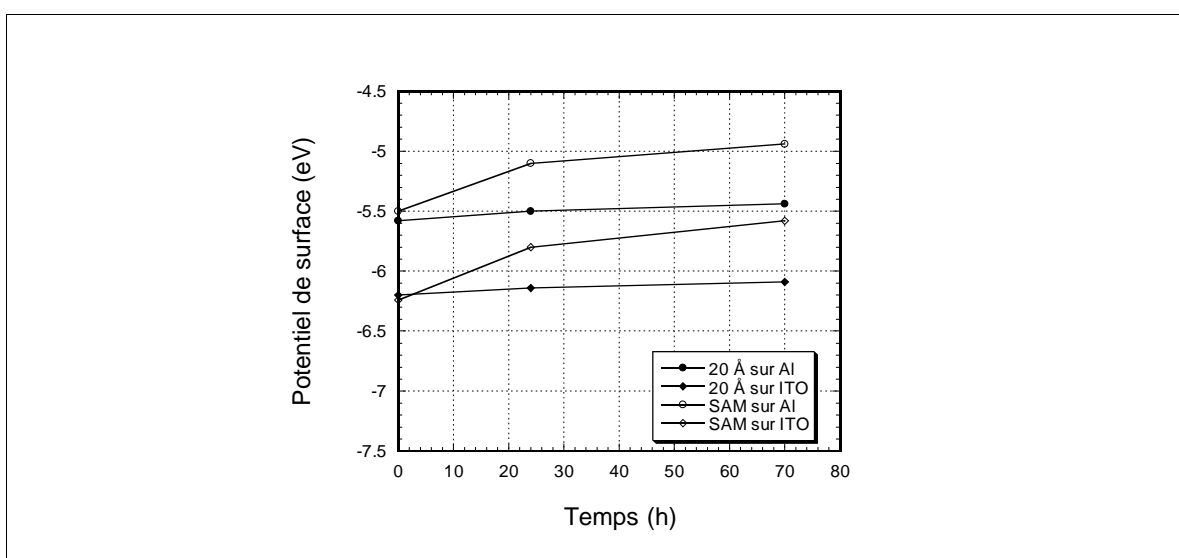
**Figure 3.8** Évaporation d'une couche de 20 Å de l'acide *p*-diméthylaminobenzoïque (AmBA) sur les deux surfaces étudiées.

Il est donc maintenant possible d'interpréter le mécanisme de greffage sous vide : si plusieurs couches se condensent sur la surface lors de l'exposition, seule la première monocouche est ordonnée et intervient de manière reproductible dans le changement du potentiel de surface. De plus en laissant sous vide, ces couches supplémentaires vont désorber.

En effet, le greffage se fait spontanément à partir de la tension de vapeur de la surface du solide. Une fois la première couche greffée, les propriétés physico-chimiques de la nouvelle surface et des molécules vaporisées sont identiques. Ainsi la tension de vapeur va permettre d'éliminer le surplus de molécules à la surface par sublimation. Dès lors, seule la première monocouche adsorbée restera liée à la surface. Voyons si cela se vérifie expérimentalement.

## Stabilité temporelle des monocouches

La force de liaison entre le groupe d'attachement et la surface étant relativement faible (voir chapitre II.3), les molécules adsorbées à la surface vont se désorber au cours du temps. Ceci est présenté dans la Figure 3.9.



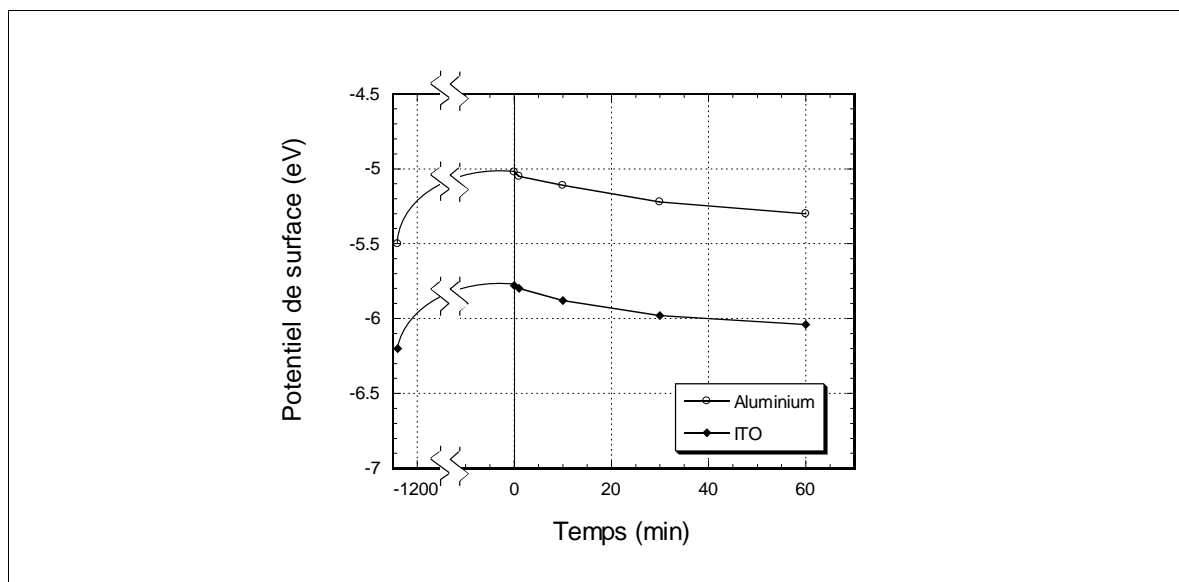
**Figure 3.9** Mesure de stabilité des couches d'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) fabriquées sous vide sur les deux surfaces considérées.

Les notations sont : SAM pour la monocouche (Self-Assembled Monolayer, en anglais).  
 Les surfaces greffées ont été nettoyées préalablement avec un plasma argon.  
 Les mesures ont été faites dans un laps de temps de 70 heures.

Ces mesures montrent que ces couches désorbent très lentement et cela permet de dire que dans le laps de temps de la fabrication d'une diode (quelques heures), la monocouche reste stable. De plus, l'évaporation d'une couche de matériau organique par-dessus stabilise la monocouche. En effet, les mesures faites pour la couche de 20 Å montrent une évolution 4 fois plus lente du potentiel de surface que dans le cas de la monocouche.

Une fois la monocouche désorbée, regreffer les molécules à la surface est un processus très lent (Figure 3.10). Alors qu'il ne faut que quelques secondes pour créer une monocouche après un plasma, plusieurs heures sont nécessaires dans le cas d'une surface passivée. Ceci confirme donc l'hypothèse faite au chapitre III.4 selon laquelle, après le plasma, la majorité

des molécules qui atteignent la surface s'y greffent. La surface activée par le plasma est très réactive et le processus de greffage se termine après la dose minimale (chapitre III.2). Dans le cas d'une surface passivée, la situation est radicalement différente : une fois qu'une molécule atteint la surface, il faut encore qu'elle trouve un site d'attachement. Dans ce cas, le temps de formation d'une monocouche est considérablement augmenté.



**Figure 3.10** Regreffage d'une surface avec l'acide *p*-nitrobenzoïque après 24 heures passées sous vide.

La vitesse de greffage est lente dans ce cas, en raison de la passivation de la surface. Au temps  $t=0$ , le creuset contenant les molécules est remis en contact avec la surface. Des mesures à la sonde de Kelvin ont été prises après 1 minute, 10 minutes, 20 minutes et 60 minutes de temps d'exposition.

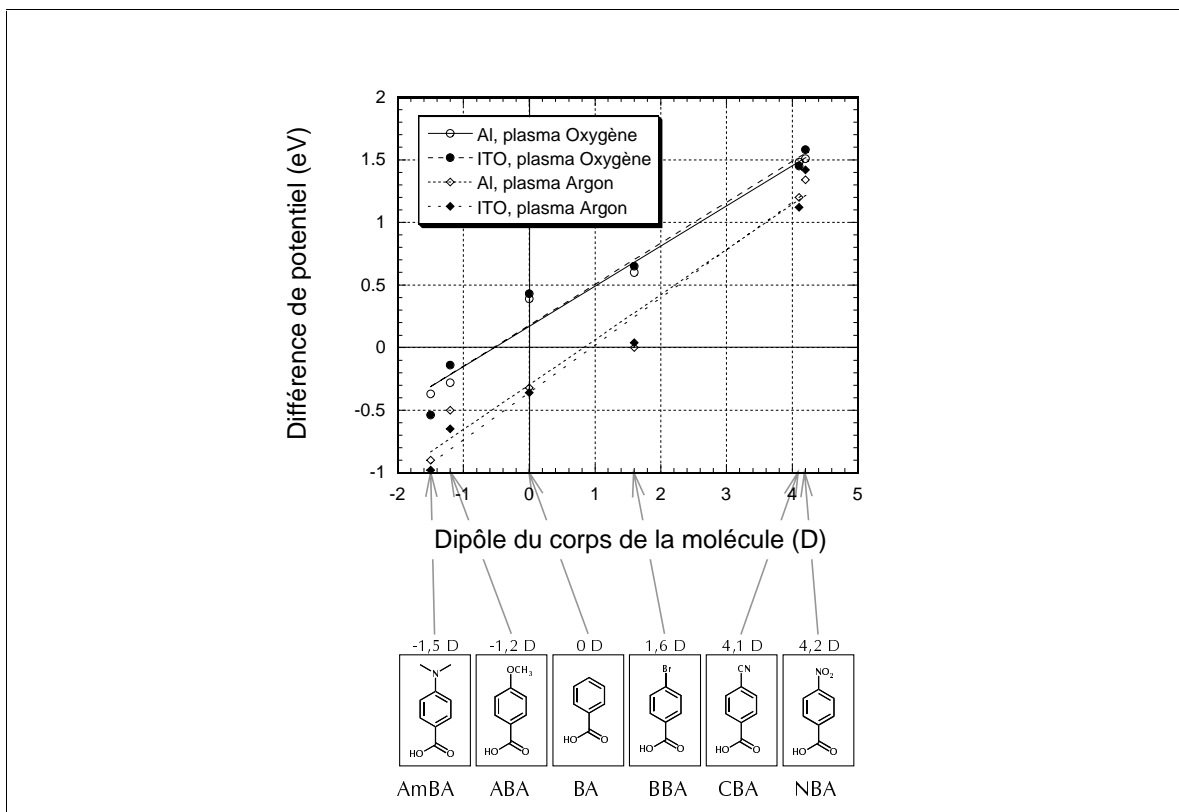
## III.6 Discussion des résultats

### Corrélation avec le dipôle

Comme en solution, le comportement de la famille des acides benzoïques greffés sous vide semble suivre linéairement l'évolution des dipôles moléculaires, comme le montre la Figure 3.11.

Pour faire apparaître l'effet du groupe d'attachement, la même convention que pour le greffage en solution est prise : le dipôle considéré est celui du corps de la molécule ( $\mu_{\text{corps}}$ ). Pour obtenir le dipôle total de la molécule, il faut soustraire 1,7 D dû au groupe acide attaché à un carbone aromatique (chapitre II.5).





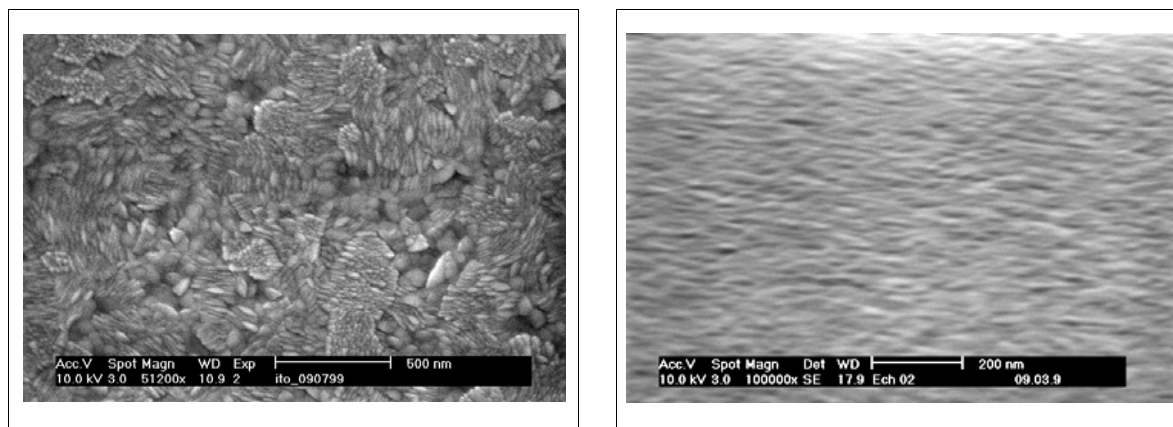
**Figure 3.11** Corrélation de mesures expérimentales et des données de la littérature [59].

Cette corrélation est faite avec la valeur des dipôles des corps des molécules  $\mu_{\text{corps}}$ . Pour obtenir le dipôle total, il faut soustraire à ces valeurs 1,7 D qui est la valeur du dipôle d'un groupe acide lié à un carbone aromatique (chapitre II.5). Le signe de ces valeurs tient compte du sens du vecteur « dipôle » par rapport à la surface. Le potentiel de surface après le plasma oxygène est de  $\phi_{\text{initial}}(\text{ITO}) = -5,9 \text{ eV}$  et  $\phi_{\text{initial}}(\text{Al}) = -4,7 \text{ eV}$ .

La première constatation est que, dans le cas sous vide, l'effet de la molécule est le même sur les deux matériaux : les droites de régression pour l'ITO et l'aluminium sont confondues pour chaque type de plasma. *Cela signifie donc que dans des conditions propres, il semble bien que seul le dipôle de la molécule intervienne dans le changement du potentiel de surface.* Si l'on étudie les surfaces en question par microscopie électronique à balayage (Figure 3.12), leurs morphologies sont très différentes. Si une propriété structurale de la surface intervenait dans la mesure, les résultats obtenus avec l'ITO et l'aluminium ne devraient pas être semblables. Il semble donc que toutes caractéristiques qui dérivent de la morphologie de la surface n'interviennent pas dans l'effet global du greffage sur le potentiel de surface.

La sonde de Kelvin est une méthode macroscopique. Ainsi les propriétés structurales locales de la surface n'influencent pas la mesure. Seule une grandeur liée aux molécules elles-mêmes (le dipôle) intervient dans les différences de potentiel mesurées. De plus, un autre argument va dans ce sens : la force de liaison entre le groupe acide et l'ITO est nettement plus faible qu'entre ce même groupe et l'aluminium (chapitre II.3). Si la nature chimique de

l'électrode influençait la différence du potentiel de surface, des comportements différents entre l'ITO et l'aluminium seraient visibles.



**Figure 3.12** Images MEB des surfaces utilisées lors de ce travail.

A gauche : la surface de l'ITO produit par Applied Film Corporation, vue de face.

A droite : la surface de l'aluminium vue sous un angle rasant, sinon, les reliefs n'apparaissent pas. Cette surface est celle d'un film mince (60 nm) évaporé à un taux compris entre 20 et 30 Å·s<sup>-1</sup> sous une pression de 5·10<sup>-6</sup> Torr.

Ces images ont été prises par le Dr Michel Carrard et M. Michel Schär.

On constate également sur la Figure 3.11 que les pentes des droites de régression sont les mêmes dans le cas du plasma argon et du plasma oxygène. Seule l'ordonnée à l'origine change. Ces pentes dépendent de la concordance entre les dipôles des corps des molécules ( $\mu_{\text{corps}}$ ) et de l'effet de la monocouche sur le potentiel de surface. Ces pentes semblables impliquent que le changement induit sur le potentiel de surface ne dépend que du dipôle moléculaire à une constante près qui varie en fonction du traitement préalable de la surface.

Le plasma oxygène sature la surface en oxyde [97] ; cette différence vient donc du taux de protonation du groupe d'attachement. Dans le cas du plasma oxygène, la déprotonation du groupe acide crée un dipôle supplémentaire  $\mu_{\text{H}}$  qui s'additionne à celui de la molécule.

Par contre dans le cas du plasma argon, la surface est simplement nettoyée, et le groupe acide est peu ou pas déprotoné. Ceci est vérifié avec l'effet quasi nul de l'acide *p*-bromobenzoïque sur le potentiel de surface (0,00 eV sur l'aluminium et 0,04 eV sur l'ITO). Le dipôle total de cette molécule, c'est-à-dire celui du corps  $\mu_{\text{corps}}$  et celui du groupe d'attachement  $\mu_{\text{acide}}$ , est de -0,13 D (-1,7 D pour le groupe acide et 1,57 D pour le groupe bromo, voir chapitre II.5). Comme son effet est petit sur la surface, cela signifie que son dipôle total l'est aussi. Ce n'est le cas que si le groupe acide reste protoné et qu'il ne crée pas de

dipôle  $\mu_H$ . La Figure 3.13 présente un schéma de l'attachement en fonction du traitement plasma. Des travaux récents proposent aussi sur ce type de liaison avec la surface [87, 100].



**Figure 3.13** Situation schématisée de la liaison entre la molécule et la surface.

A droite : le plasma argon nettoie simplement la surface et la liaison entre la molécule et la surface se fait par des forces électrostatiques (du type de Van der Waals) entre le groupe acide et la surface.

A gauche : le plasma oxygène oxyde la surface. Ainsi, des sites basiques sont maintenant à disposition pour se lier au proton. Donc la liaison se fait entre avec l'acide déprotoné. La déprotonation ajoute un dipôle supplémentaire.

## Détermination des taux de recouvrement

Dans le cas du plasma argon, le dipôle de la molécule sur la surface est connu. Le groupe d'attachement étant très faiblement déprotoné, on peut le considérer en première approximation comme le dipôle total en phase vapeur des acides utilisés. Il est ainsi possible de calculer le taux de recouvrement grâce à la formule 3.13 :

$$\Delta W = \frac{q \cdot n^0 \cdot \mu}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (3.13)$$

où  $\Delta W$  est la différence du potentiel de surface entre une surface non modifiée et une surface modifiée,  $q$  est la charge élémentaire,  $n^0$  est le taux de recouvrement pour une monocouche complète,  $\mu$  est le dipôle de la molécule et  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  la permittivité de la couche dipolaire et du vide respectivement.

Le Tableau 3.3 présente les taux de recouvrement obtenus sous vide. Les aires moléculaires calculées ainsi représentent statistiquement des monocouches compactes. Avec une différence de 0 eV avec l'acide *p*-bromobenzoïque sur l'aluminium, il est impossible d'appliquer la formule 3.13. Les taux de recouvrement à saturation sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en solution. Ceci valide l'hypothèse faite au chapitre III.2 pour le calcul de la dose et du temps de greffage.

[100] Chen, Q.; Perry, C.C.; Frederick, B.G.; Murray, P.W.; Haq, S. & Richardson, M.V. "Structural aspects of the low-temperature deprotonation of benzoic acid on Cu (110) surfaces" *Surf. Sci.* 446 (2000) 63-75.  
Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P. & Grätzel, M. "Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations" *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1300-1306.

**Tableau 3.3** Mesures sous vide à la sonde de Kelvin, plasma argon.

Avec l'hypothèse que les molécules ne sont pas déprotonées, il est possible de calculer la marge d'erreur sur les taux de recouvrement. Ceci est fait en utilisant l'erreur sur une différence et la propagation de celle-ci.

Surface	Molécules	$\Delta W$ sur ITO [eV]	$n^0$ [ $10^{18}$ moléc./m <sup>2</sup> ]	Aire [ $\text{\AA}^2$ /moléc.]
ITO	<b>AmBA</b>	$-0,98 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,2$	$35 \pm 3$
	<b>ABA</b>	$-0,65 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$	$48 \pm 5$
	<b>BA</b>	$-0,36 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,2$	$51 \pm 5$
	<b>BBA</b>	$0,04 \pm 0,05$	$3,7 \pm 1,0$	$27 \pm 3$
	<b>CBA</b>	$1,12 \pm 0,05$	$4,4 \pm 0,4$	$23 \pm 2$
	<b>NBA</b>	$1,42 \pm 0,05$	$5,3 \pm 0,4$	$19 \pm 2$
Aluminium	<b>AmBA</b>	$-0,90 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$	$38 \pm 4$
	<b>ABA</b>	$-0,50 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,2$	$62 \pm 12$
	<b>BA</b>	$-0,32 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,2$	$57 \pm 12$
	<b>BBA</b>	$0,00 \pm 0,05$	-	-
	<b>CBA</b>	$1,20 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,4$	$21 \pm 2$
	<b>NBA</b>	$1,34 \pm 0,05$	$5,0 \pm 0,4$	$20 \pm 2$

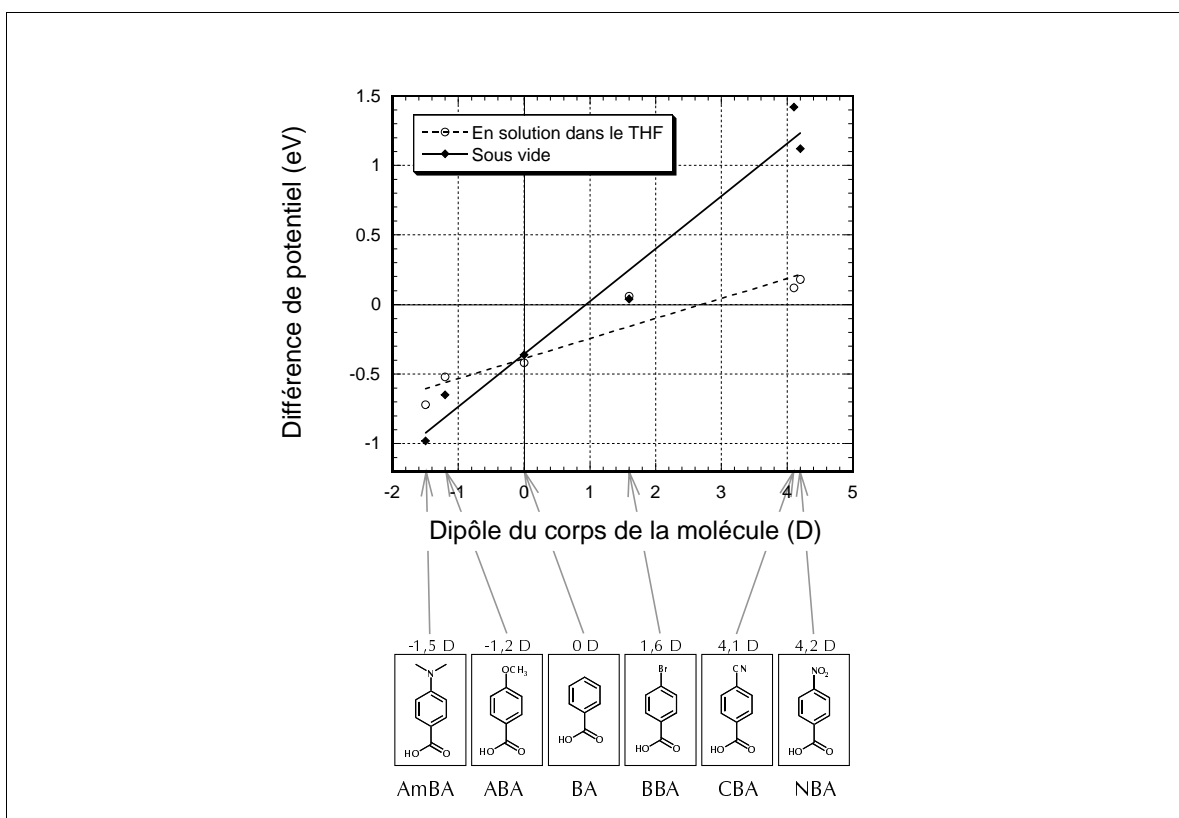
## Comparaison avec le greffage en solution pour l'ITO

Les corrélations avec le dipôle, que ce soit en solution ou sous vide, montrent un comportement affine par rapport à la différence de potentiel de surface.

Les résultats montrés ici sont ceux où la surface a été traitée préalablement avec un plasma argon. L'ITO ne s'oxydant pas dans le THF, il n'est pas utile de comparer ces résultats avec un greffage dans le THT.

Comme expliqué au chapitre II, la valeur de l'ordonnée à l'origine correspond au dipôle du couple « surface – groupe d'attachement ». Dans le cas de l'ITO, l'ordonnée à l'origine des deux droites est la même ( $-0,4$  eV) aux erreurs expérimentales près. Ceci montre que l'attachement (le taux de déprotonation de l'acide) est le même dans les deux situations. La surface de l'ITO est celle d'un oxyde par la nature même du matériau et ne changera pas en fonction de l'environnement dans les expériences montrées ici. Grâce aux mesures sous vide, on sait maintenant que le groupe acide n'est pas déprotoné sur l'ITO, ce qui est confirmé par l'effet quasi nul de l'acide *p*-bromobenzoïque en solution et sous vide. La différence se situe ailleurs : les pentes de ces deux régressions linéaires ne sont pas les mêmes. Ceci est dû à l'effet du solvant qui écrante les dipôles de la molécule en solution par rapport à la situation sous vide. L'effet de la molécule seule est identique dans les deux situations. Les molécules qui diminuent (respectivement augmentent) le potentiel de surface en solution, le font aussi sous

vide. L'éventail de potentiel de surface obtenu est simplement moins étendu à cause de l'effet d'écran du solvant. En effet, comme nous le verrons plus loin, les taux de recouvrement étant comparables dans les deux cas, la différence des pentes ne peut pas venir de ce phénomène.



**Figure 3.14** Comparaison entre le greffage en solution et sous vide sur une électrode d'ITO.

Les surfaces greffées ont été nettoyées préalablement avec un plasma argon.

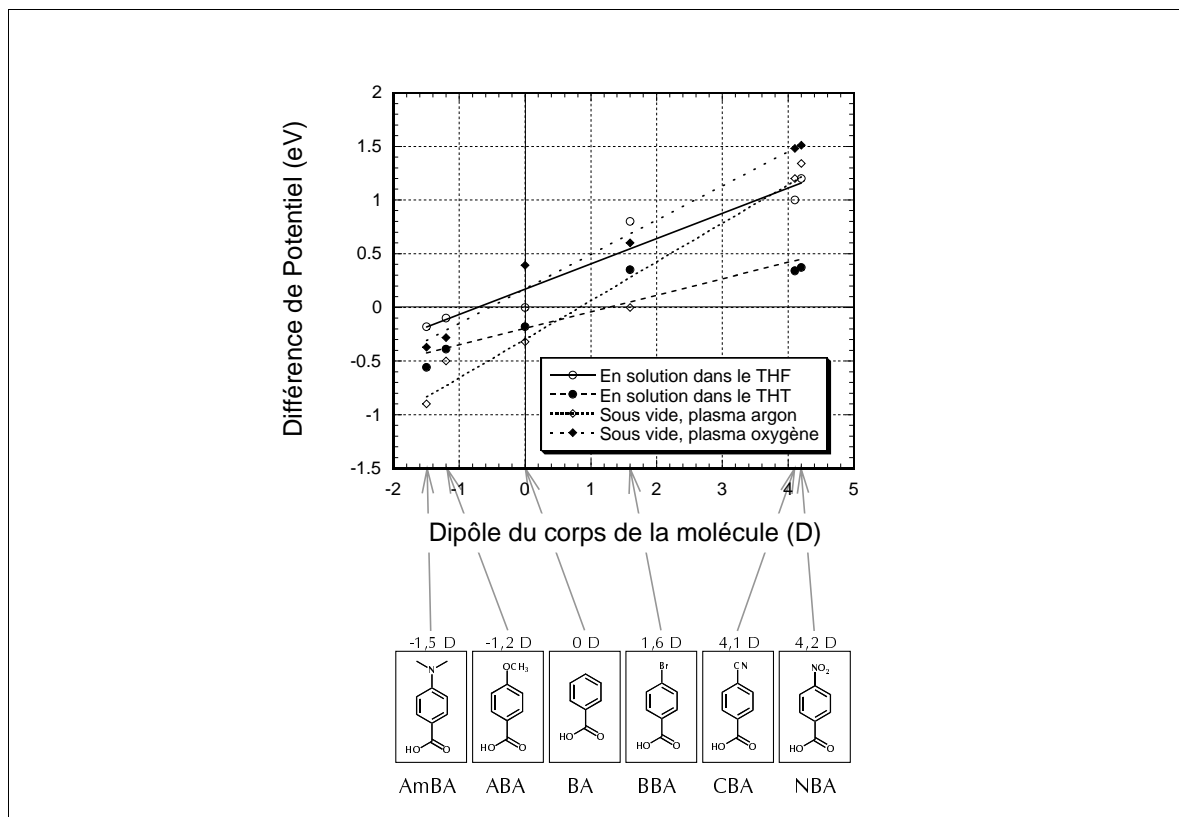
## Comparaison avec le greffage en solution pour l'aluminium

La différence, entre les pentes en solution et sous vide, vient de l'effet d'écrantage du solvant. Le solvant (le THF ou le THT) possède un dipôle propre (Tableau 3.4), qui lui permet de se lier aux molécules (voir même à la surface) et de diminuer l'effet sur le potentiel.

**Tableau 3.4** Dipôle des solvants utilisés

Molécules	Structure	Dipôle [D] [78]
THF		$1,75 \pm 0,04$
THT		$1,90 \pm 0,05$

Cet effet du dipôle du solvant permet d'expliquer la différence entre les pentes des droites de régression, mais pas la différence de l'ordonnée à l'origine.



**Figure 3.15** Comparaison entre le greffage en solution et sous vide sur une électrode d'aluminium.

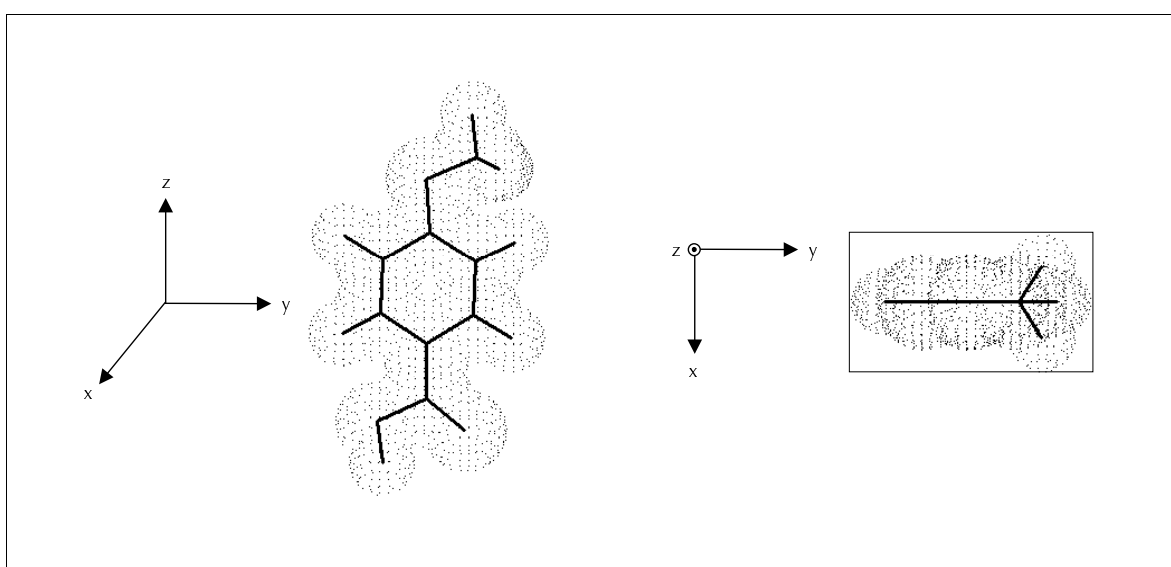
Les surfaces greffées ont été nettoyées préalablement avec un plasma argon ou oxygène.

Le cas de l'aluminium est plus complexe que celui de l'ITO. Comme ce matériau peut s'oxyder, son état de surface peut varier considérablement en fonction des conditions du greffage. Quand la surface est peu (ou pas) oxydée, l'effet du groupe acide sur le changement de potentiel est de l'ordre de -0,4 eV. C'est le cas lors du greffage sous vide avec un nettoyage plasma à l'argon. Dans le cas d'une surface oxydée, la contribution de l'attachement est très différente. Comme l'acide a, dans ce cas, la possibilité de se dissocier, un dipôle positif supplémentaire  $\mu_H$  créé par le couple « proton – carboxylate » va s'ajouter. Ce dipôle peut même inverser la contribution du groupe d'attachement, comme dans le cas d'une surface totalement oxydée (plasma oxygène sous vide). Dans cette situation, l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est de +0,2 eV. Les greffages en solution se situent entre ces deux extrêmes, car le taux d'oxydation de la surface dépend du solvant. Le THF étant plus oxydant que le THT, l'effet du greffage dans ce solvant est de déprotoner davantage le groupe acide. La contribution de l'attachement est dès lors de +0,18. Dans le THT, la surface est moins oxydée, et la contribution du groupe acide est de -0,2 eV.

Ainsi en modifiant les conditions du greffage (sous vide avec un plasma et en solution en choisissant des solvants différents) on peut pour une même monocouche faire varier l'effet sur le potentiel de surface. Cette possibilité ouvre un éventail encore plus large que la seule présence du dipôle à la surface. On peut, selon les besoins, adapter encore plus finement les caractéristiques de surface en fonction des couches organiques déposées par-dessus. Cela peut être d'un grand intérêt technologique.

## Les taux de recouvrement

Les taux de recouvrement obtenus en solution ou sous vide doivent être du même ordre de grandeur, comme postulé au chapitre III.2.



**Figure 3.16** Représentation des rayons de Van der Waals autour des atomes. Exemple avec l'acide *p*-anisic.

A gauche : vue de face. Le nuage de points représente les rayons de Van der Waals autour du squelette de la molécule.

A droite : la molécule vue du dessus, l'aire minimale qui nous intéresse est représentée par le rectangle entourant la projection de la molécule.

Il est intéressant dans ce cas de comparer les aires par molécule mesurées avec celles calculées pour la projection selon l'axe *z* de ces molécules (voir Figure 3.16 et Tableau 3.5) en considérant que l'espace pris par un atome est son rayon de Van der Waals. Son aire minimale à la surface est le rectangle englobant la totalité de la molécule, comme indiqué sur la Figure 3.16.

**Tableau 3.5** Comparaison des taux de recouvrement.

Surface	Molécules	Aire « en solution » [Å <sup>2</sup> /moléc.]	Aire « sous vide » [Å <sup>2</sup> /moléc.]	Aire calculée [Å <sup>2</sup> /moléc.]
ITO	<b>AmBA</b>	43 ± 7	35 ± 3	21
	<b>ABA</b>	50 ± 10	48 ± 5	32
	<b>BA</b>	43 ± 15	51 ± 5	20
	<b>BBA</b>	58 ± 10	27 ± 3	26
	<b>CBA</b>	33 ± 8	23 ± 2	21
	<b>NBA</b>	76 ± 23	19 ± 2	21
Aluminium	<b>AmBA</b>	35 ± 6	38 ± 4	21
	<b>ABA</b>	37 ± 7	62 ± 12	32
	<b>BA</b>	21 ± 7	57 ± 12	20
	<b>BBA</b>	31 ± 5	-	26
	<b>CBA</b>	45 ± 10	21 ± 2	21
	<b>NBA</b>	26 ± 9	20 ± 2	21

L'aire calculée est l'espace minimal que peut occuper une molécule, si on considère qu'il n'y a pas de déformation de son volume par interaction avec ses voisines. Ces aires sont un minimum dans le modèle de Langmuir pour l'adsorption.

Les aires mesurées sont toutes d'un ordre de grandeur permettant de dire que les monocouches créées sont compactes, et qu'il n'y a pas de place pour incliner les molécules, sauf dans de rares cas. Ce qui est le plus surprenant, c'est qu'en solution ou sous vide, les monocouches sont de la même qualité relative, elles sont tout aussi compactes dans un cas que dans l'autre. Malgré des différences (entre autres dues aux imprécisions des mesures) l'ordre de grandeur ne varie pas. *Il est quand même à noter que sous vide, ces aires sont calculées directement à partir de l'effet de la monocouche sur le potentiel. Ce qui n'est pas le cas en solution, où elles dérivent des isothermes de Langmuir.*

## III.7 Conclusions

Un apport très important du greffage sous vide est la compréhension détaillée de l'effet d'une monocouche sur le potentiel de surface. En effet, il a été possible de distinguer les différentes influences sur le dipôle interfacial, telles que celles provenant du groupe d'attachement ( $\mu_H$  et  $\mu_{acide}$ ), du corps de la molécule ( $\mu_{corps}$ ), de l'interaction avec la surface ou de la présence d'un solvant. Ainsi, le comportement des couches dipolaires créées, aussi bien en solution que sous vide, est élucidé.



La modification des surfaces sous vide est de plus une méthode propre et facile à mettre en œuvre. De plus dans cette situation, aucune intervention extérieure ne vient perturber les monocouches et les couches dipolaires ainsi créées ont un effet maximal sur le potentiel de surface. Cette méthode a en plus l'avantage d'être très rapide si on prépare les surfaces avec un plasma. En comparaison avec la technique en solution, tous les avantages sont réunis pour obtenir une application technologique.

Un éventail de potentiels de surface encore plus grand que celui que permet le greffage sous vide à partir de deux matériaux courants rend cette méthode très prometteuse dans son application sur les électrodes des OLED.



## *Chapitre IV*

---

### *L'étude de l'interface « électrode - organique »*

---

Nous avons montré jusqu'ici comment recouvrir les électrodes d'ITO ou d'aluminium avec une monocouche auto-assemblée susceptible de modifier de façon substantielle le potentiel de surface de celles-ci. Mais dans un dispositif organique, cette couche sera inévitablement recouverte d'un conducteur de trous comme l' $\alpha$ -NPD ou d'une couche émettrice de lumière comme l'Alq<sub>3</sub>. Les sauts de potentiel au travers de la monocouche se maintiennent-ils au contact de ces matériaux électro-actifs ?

Nous avons déjà vu que, dans certains cas, des transferts de charge sont possibles de l'électrode au matériau moléculaire, transferts qui contrarient les effets des dipôles auto-organisés de la couche. Pour annuler ces effets négatifs, nous avons même parlé de la possibilité de greffer sur l'électrode des espaceurs moléculaires saturés (c'est-à-dire sans système  $\pi$  conjugué) qui éloignent les premiers sites conjugués de l'électrode.

Dans ce chapitre, nous révélerons trois nouveaux effets dont deux ont tendance à diluer, dans les premières couches moléculaires du dispositif, une partie des effets de la couche auto-assemblée :

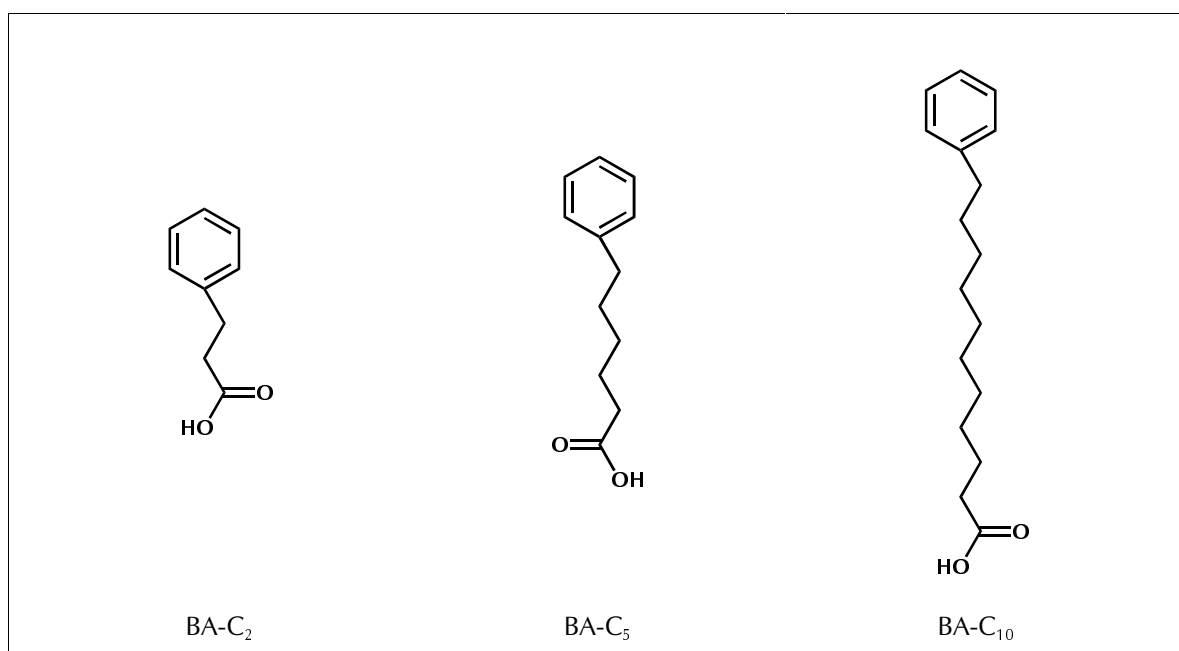
- 1/ L'écrantage dû à la polarisabilité des molécules électro-actives.
- 2/ L'écrantage dû à l'organisation des moments dipolaires permanents de molécules polaires comme l' $\text{Alq}_3$ .
- 3/ Les effets bénéfiques d'une charge d'espace d'oxygène dans la phtalocyanine de cuivre.

Nous montrerons enfin que la technique de l'espaceur peut souvent être reprise pour retrouver, au moins partiellement, la plupart des effets bénéfiques des couches auto-assemblées.

## IV.1 Les molécules utilisées

### Les molécules commerciales

La première série de molécules utilisées est la famille des acides benzoïques que nous avons étudiées dans les 2 chapitres précédents et que nous avons à nouveau choisies pour leur grand éventail de dipôles. Ce sont des molécules fournies par la firme Aldrich.



**Figure 4.1** Famille des espaceur « BA ».

Les notations sont : BA-C<sub>2</sub> pour l'acide 3-phénylpropionique, BA-C<sub>5</sub> pour l'acide 6-phénylhexanoïque, BA-C<sub>10</sub> pour l'acide 11-phénylundécanoïque.

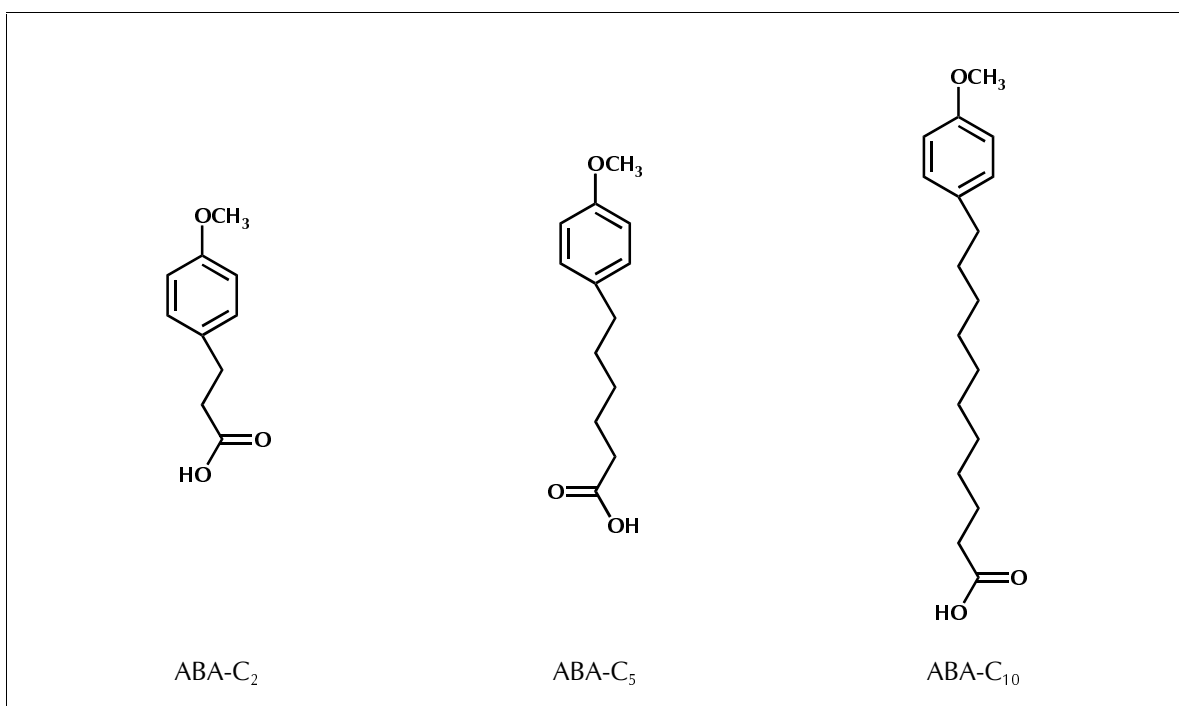
L'effet des espaceurs moléculaires sur le fonctionnement de diodes électroluminescentes organiques a été montré dans la thèse du Dr Lynda Si-Ahmed [62] : il est intéressant d'étudier leur effet sur l'interface. La Figure 4.1 présente la famille d'espaceurs commerciaux utilisés dans ce travail.

Toutes les molécules présentées ici sont utilisées sans purification supplémentaire.

## Les molécules synthétisées

La dernière famille utilisée pour cette étude consiste en des dérivés de l'acide anisic. Substituées par un groupe méthoxy en *para*, ces molécules remplissent la fonction d'espaceurs moléculaires pourvus d'un dipôle. Ces molécules ont été synthétisées lors de ce travail et les synthèses sont présentées ci-dessous.

Les produits de départ indiqués sont tous des produits commerciaux utilisés sans purification supplémentaire. Les fournisseurs sont Aldrich et Fluka. Les caractéristiques chimiques de ces produits se trouvent en annexe IV de ce manuscrit.

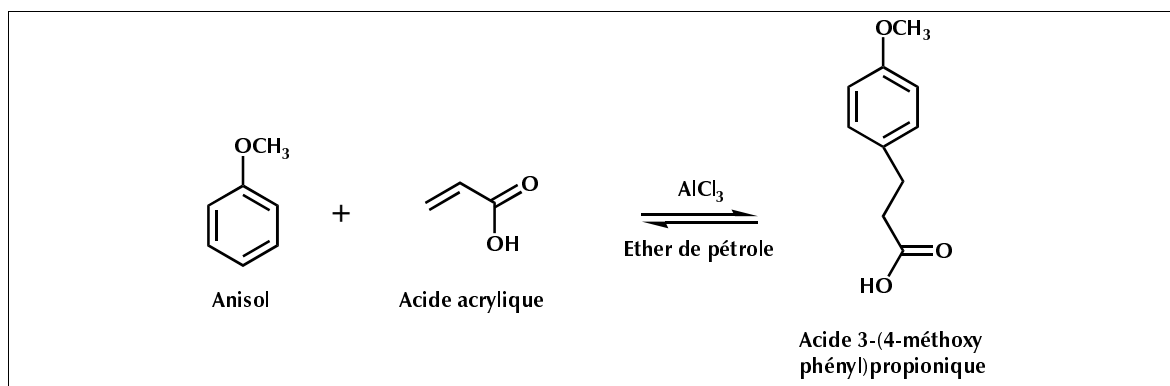


**Figure 4.2** Famille des espaceur « ABA ».

Les notations sont : ABA-C<sub>2</sub> pour l'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique, ABA-C<sub>5</sub> pour l'acide 6-(4-méthoxyphényl)hexanoïque, ABA-C<sub>10</sub> pour l'acide 11-(4-méthoxyphényl)undécanoïque.

Synthèse de l'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique (ABA-C<sub>2</sub>) [101]

Le premier des dérivés de l'acide anisic a été synthétisé selon une alkylation de Friedel-Craft.



**Figure 4.3** Synthèse de l'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique (ABA-C<sub>2</sub>).

**Tableau 4.1** Conditions expérimentales pour la synthèse de l'ABA-C<sub>2</sub>.

Les quantités de produit final sont calculées pour un rendement de 100%.

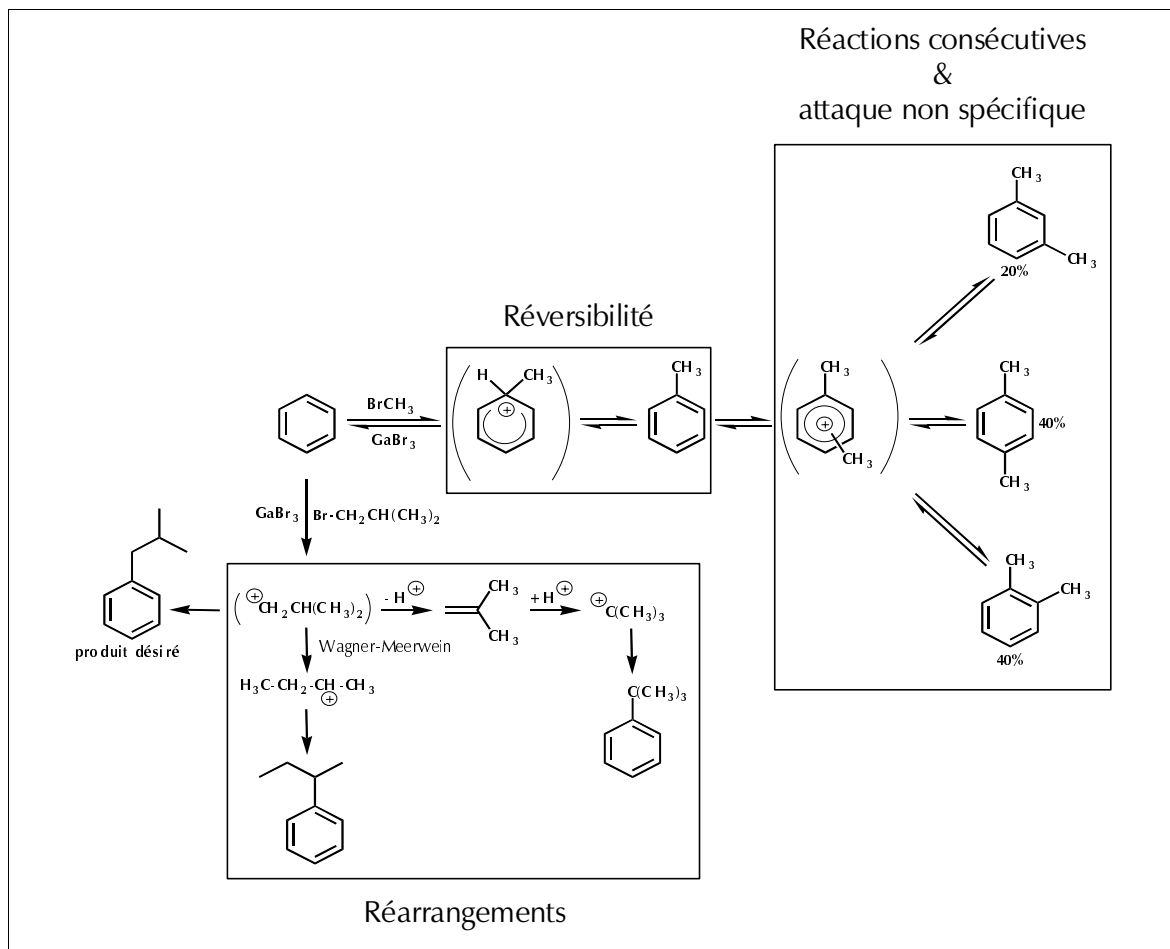
Produit	Formule	Masse moléculaire [g]	Masse [g]	Fraction molaire [mM]
<b>Anisol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	16,82	154,7
<b>Acide acrylique</b>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	72,06	3,15	43,80
<b>Chlorure d'aluminium</b>	AlCl <sub>3</sub>	133,34	23,51	176,3
<b>Éther de pétrole</b>	-	Solvant	17,54	-
<b>ABA-C<sub>2</sub></b>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	181,21	8,80	48,80

L'anisol est dissout dans de l'éther de pétrole ayant séjourné sur AlCl<sub>3</sub>. Le chlorure d'aluminium est ajouté peu à peu. Il se forme un échauffement dû à la complexation de l'anisol et du chlorure qui se rassemble en une phase inférieure brune. Ajouter l'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique peu à peu sous agitation. Le complexe anisol-AlCl<sub>3</sub> étant peu soluble dans l'éther de pétrole, la phase supérieure éthérée est donc très peu concentrée en acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique. La réaction de condensation s'effectue donc majoritairement à l'interphase. L'une très concentrée en anisol et l'autre peu concentrée en acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique. Ainsi les rendements sont excellents et encore augmentés par un excès en anisol. Décomposer le produit de la réaction par de l'eau glacée, reprendre à l'éther, laver, sécher sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, retirer l'éther, distiller. L'anisol est récupéré (il distille entre 30°C et 35°C sous 17 mBar), on obtient 6,4 grammes de produit non distillé, avec un rendement final de 73%.

[101] Schwenk, E. & Papa, D. "Friedel-Craft Synthesis of Aliphatic acids" *J. Org. Chem.* 11 (1946) 801-808.

Une alkylation de Friedel-Craft a toutefois plusieurs désavantages : réversibilité, attaque non spécifique, réactions consécutives et réarrangements (en particulier celui de Wagner-Meerwein) [102]. Ces désavantages sont représentés sur la Figure 4.4.

Dans notre situation, l'encombrement stérique de la chaîne aliphatique, l'utilisation d'une réaction interfaciale, les faibles concentrations de l'un des réactifs et l'excès d'anisol, permettent d'obtenir d'excellents rendements du produit désiré, en évitant les réactions parasites.



**Figure 4.4** Réactions parasites lors d'une alkylation de Friedel-Craft, exemple avec le benzène.

Reste à purifier le produit recherché :

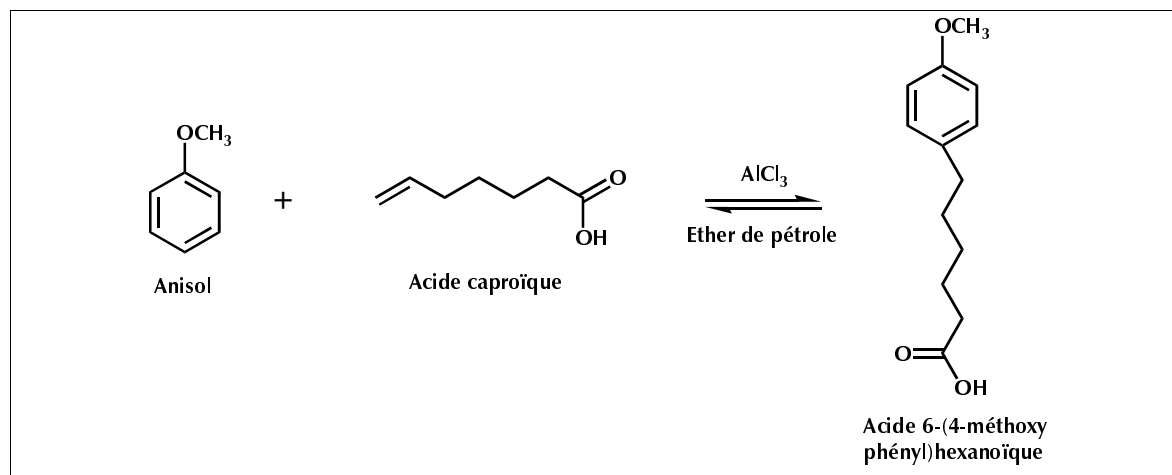
100 mg du ABA- $\text{C}_2$  sont ensuite purifiés par HPLC semi-préparative, on obtient 80 mg de produit d'une pureté >98%. Rendement : 80%. Cette dernière étape de purification permet d'éliminer les deux principaux sous-produits de la réaction de Friedel-Craft, c'est-à-dire le

[102] Ansell, M.F. & Whitfield, G.F. "Friedel Craft reactions of n-alkenoic acids with benzene" *Tetrahedron Lett.* (1968) 3075.

produit substitué en *ortho*, et le produit disubstitué en *para* et en *ortho*. C'est ce produit ainsi purifié qui sera utilisé pour la modification des surfaces.

### Synthèse de l'acide 6-(4-méthoxyphényl)hexanoïque (ABA-C<sub>5</sub>) [103]

Ce dérivé de l'acide anisic est produit grâce à une alkylation de Friedel-Craft.



**Figure 4.5** Synthèse de l'acide 6-(4-méthoxyphényl)hexanoïque (ABA-C<sub>5</sub>).

**Tableau 4.2** Conditions expérimentales pour la synthèse de l'ABA-C<sub>5</sub>.

Les quantités de produit final sont calculées pour un rendement de 100%.

Produit	Formule	Masse moléculaire [g]	Masse [g]	Fraction molaire [mM]
<b>Anisol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O	108,14	16,82	154,7
<b>Acide caproïque</b>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	195,06	8,54	43,80
<b>Chlorure d'aluminium</b>	AlCl <sub>3</sub>	133,34	23,51	176,3
<b>Éther de pétrole</b>	-	Solvant	17,54	-
<b>ABA-C<sub>5</sub></b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	222,28	9,73	43,80

Le mode opératoire est le même que dans le cas de la synthèse de l'ABA-C<sub>2</sub>. On obtient 7,1 grammes de produit non distillé. Rendement : 73%.

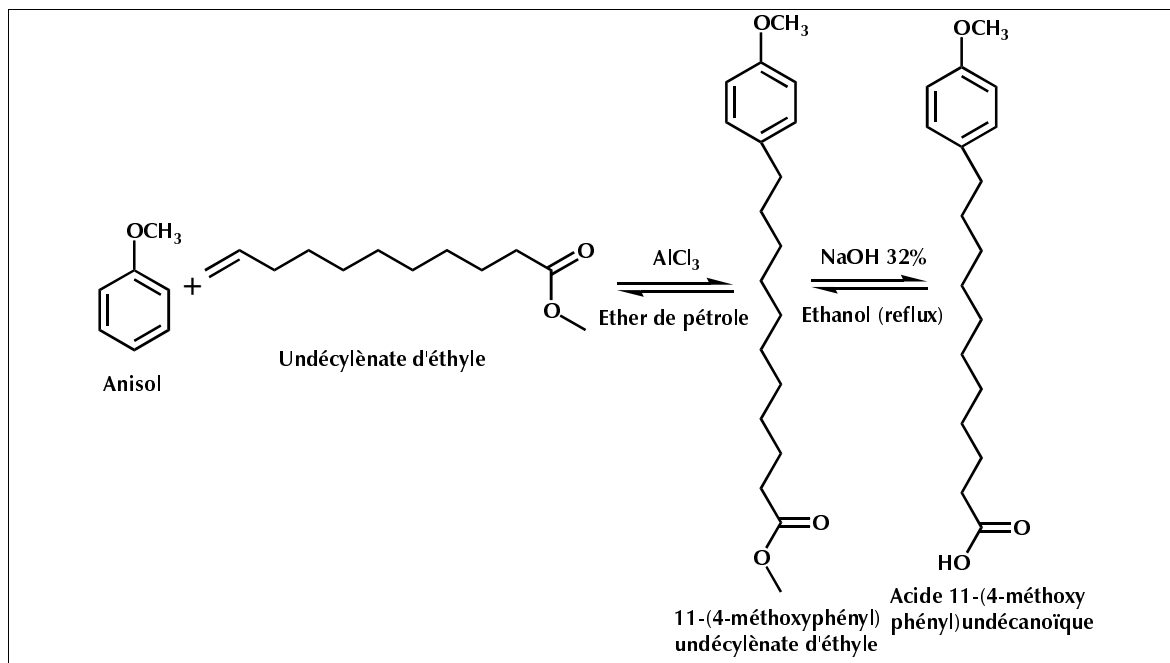
100 mg du ABA-C<sub>5</sub> sont ensuite purifiés par HPLC semi-préparative, on obtient 60 mg de produit d'une pureté >98%. Rendement : 60%. C'est ce produit ainsi purifié qui sera utilisé pour la modification des surfaces.

[103] Papa, D.; Schwenk, E. & Hankin, H. "Friedel-Craft Synthesis of  $\omega$ -Aroyl Aliphatic acids" *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 3018-3021.



Synthèse de l'acide 11-(4-méthoxyphényl) undécanoïque (ABA-C<sub>10</sub>) [104]

Le dernier des dérivés de l'acide anisic a été synthétisé selon une réaction de Friedel-Craft, suivie d'une saponification.



**Figure 4.6** Synthèse de l'acide 11-(4-méthoxyphényl) undécanoïque.

Première étape : synthèse du 11-(4-méthoxyphényl) undécylène d'éthyle (ABA-C<sub>10</sub>Et).

**Tableau 4.3** Conditions expérimentales pour la synthèse de l'ABA-C<sub>10</sub>Et.

Les quantités de produit final sont calculées pour un rendement de 100%.

Produit	Formule	Masse moléculaire [g]	Masse [g]	Fraction molaire [mM]
Anisol	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$	108,14	16,82	154,7
Undécylène d'éthyle	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212,33	9,30	43,8
Chlorure d'aluminium	$\text{AlCl}_3$	133,34	23,51	176,3
Éther de pétrole	-	Solvant	17,54	-
ABA-C <sub>10</sub> Et	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_3$	319,46	13,90	43,8

Le mode opératoire est le même que dans le cas de la synthèse de l'ABA-C<sub>2</sub>. On obtient 10 grammes de produit non distillé. Rendement : 72%.

[104] Rourneau, E. & Baranger, M. "Condensation d'acides éthyléniques et de noyaux benzéniques" *Bull. Soc. Chim. Fr.* 49 (1931) 1161-1166.

Seconde étape : saponification du 11-(4-méthoxyphényl) undécylène d'éthyle.

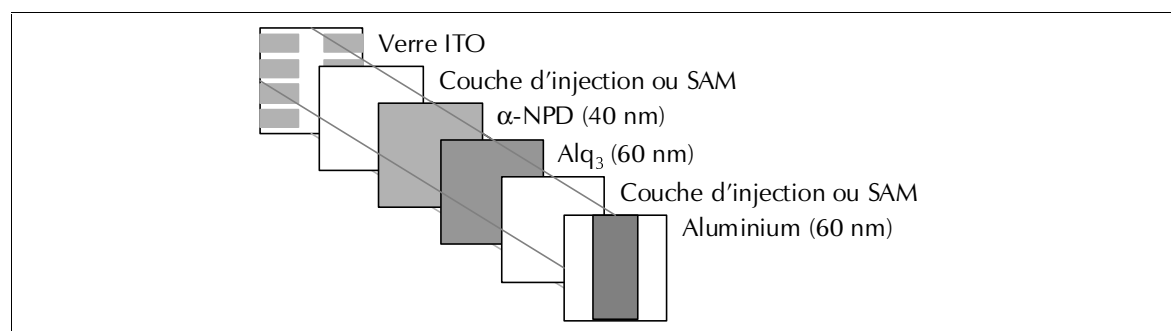
**Tableau 4.4** Conditions expérimentales pour la saponification de l'ABA-C<sub>10</sub>Et.  
Les quantités de produit final sont calculées pour un rendement de 100%.

Produit	Formule	Masse moléculaire [g]	Masse [g]	Fraction molaire [mM]
<b>ABA-C<sub>10</sub>Et</b>	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub>	319,46	8,79	27,5
<b>Soude caustique 32%</b>	NaOH	39,99	5,1	40,8
<b>Ethanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	solvant	5,5	-
<b>ABA-C<sub>10</sub></b>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	292,42	8,04	27,5

L'ester est dissous dans l'éthanol. Ajouter la solution de NaOH 32%. Chauffer à reflux pendant une heure. On obtient l'acide 11-(4-méthoxyphényl)undécanoïque (ABA-C<sub>10</sub>). Récupérer l'ABA-C<sub>10</sub> par décantation. Distiller le précipitat, l'ABA-C<sub>10</sub> est récupéré (il distille entre 220°C et 225°C sous 17 mBar), on obtient 7,0 grammes. Rendement : 87%.

100 mg du ABA-C<sub>10</sub> sont ensuite purifiés par HPLC semi-préparative, on obtient 52 mg de produit d'une pureté >85%. Rendement : 52%. C'est ce produit ainsi purifié qui sera utilisé pour la modification des surfaces.

## IV.2 Les matériaux électro-actifs utilisés

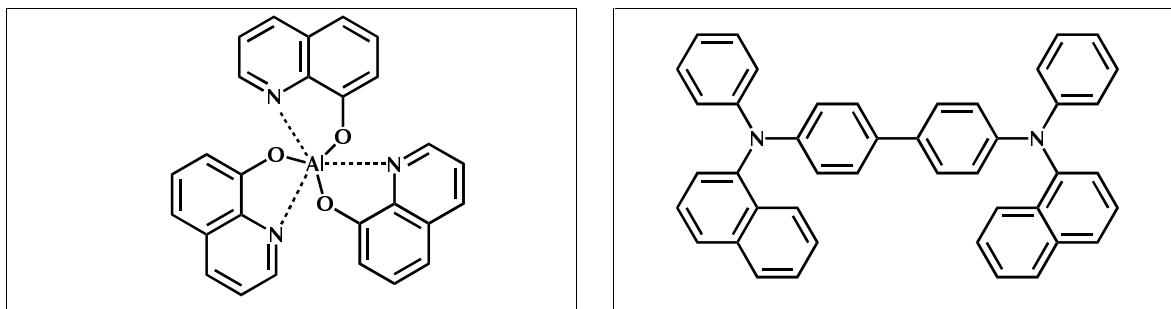


**Figure 4.7** Structure des diodes étudiées.

Les notations sont : SAM pour une monocouche auto-assemblée, α-NPD pour la *N,N'*-diphényl-*N,N'*bis(1-naphthyl)-1,1'biphényl-4,4'diamine, Alq<sub>3</sub> pour le tris-(8-hydroxy quinolate) d'aluminium.

Les diodes fabriquées dans la suite de ce travail ont, en général, la structure présentée sur la Figure 4.7. Les matériaux constituant cette diode, c'est-à-dire le tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium (Alq<sub>3</sub>) et la *N,N'*-diphényl-*N,N'*bis(1-naphthyl)-1,1'biphényl-4,4'diamine (α-NPD), seront utilisés pour l'étude de l'interface.

La structure chimique de ces deux matériaux est représentée sur la Figure 4.8 :



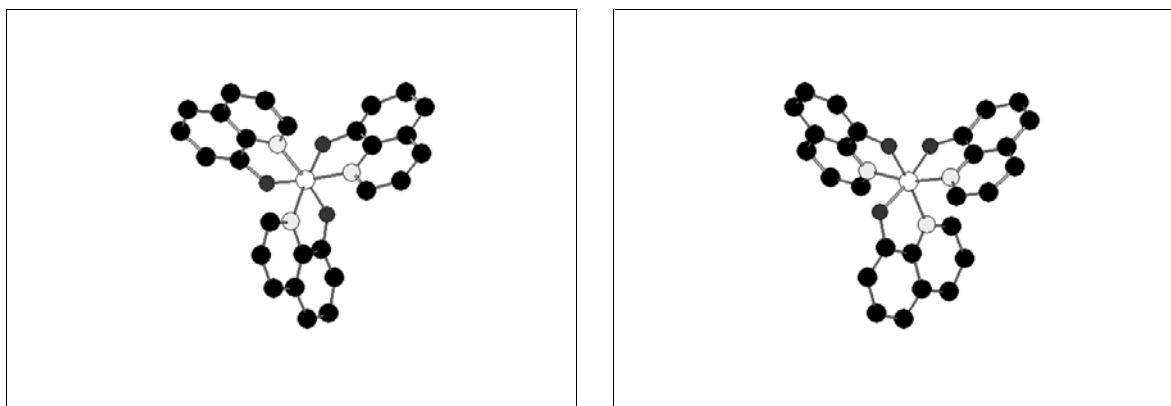
**Figure 4.8** Matériaux électro-actifs utilisés.

A gauche : le tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium ou Alq<sub>3</sub>.

A droite : la *N,N'*-diphényl-*N,N'*bis(1-naphthyl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine ou  $\alpha$ -NPD.

L' $\alpha$ -NPD est une molécule plane apolaire, son rôle dans les diodes électroluminescentes est le transport de trous, c'est pourquoi elle est utilisée ici pour l'étude de l'interface de l'ITO. Les niveaux énergétiques de cette molécule sont donnés dans le Tableau 4.5.

L'Alq<sub>3</sub>, utilisé sur l'aluminium, n'est pas une molécule plane (Figure 4.9) et possède un dipôle propre. De plus, cette molécule possède deux isomères conformationnels [105] qui ont des valeurs de dipôle très différentes (Tableau 4.5).



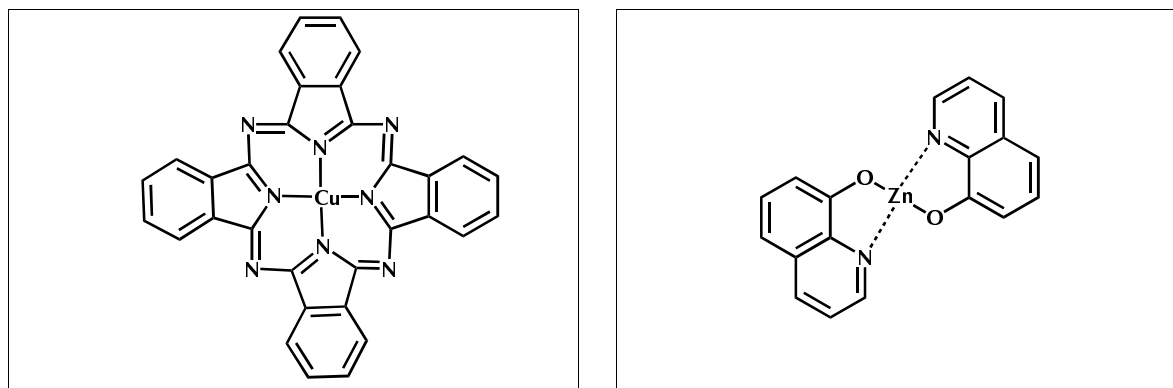
**Figure 4.9** Représentation « 3D » de l'Alq<sub>3</sub>. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

A gauche, il s'agit de l'isomère *fac*. A droite, il s'agit de l'isomère *mer*. Le code de couleur est le suivant : noir pour le carbone, gris foncé pour l'oxygène et gris clair pour l'azote.

Afin de démontrer l'intérêt du greffage, nous présentons également les résultats obtenus avec les méthodes classiques de modification de l'interface : les molécules usuellement

[105] Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N. & Sironi, A. "Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)" *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5147-5157.

utilisées sont la phtalocyanine de cuivre (CuPc) sur l'ITO et le fluorure de lithium (LiF) sur l'aluminium. La Figure 4.10 gauche présente la structure chimique de la CuPc. Ses caractéristiques énergétiques sont dans le Tableau 4.5.



**Figure 4.10** La phtalocyanine de cuivre ou CuPc à gauche et le bis-(8-hydroxyquinolate) de zinc ou Znq<sub>2</sub> à droite.

Pour terminer la revue des matériaux électro-actifs utilisés pour l'étude de l'interface, le correspondant de l'Alq<sub>3</sub> avec le zinc, le bis-(8-hydroxyquinolate) de zinc (ou Znq<sub>2</sub>) est utilisé afin de comparer son effet sur les électrodes d'aluminium avec celui de l'Alq<sub>3</sub> (Figure 4.10 droite). Le Znq<sub>2</sub> est plan et apolaire et ses niveaux énergétiques sont semblables à ceux de l'Alq<sub>3</sub> (Tableau 4.5).

**Tableau 4.5** Valeurs importantes pour les matériaux utilisés.  
L'énergie des orbitales frontières est donnée par rapport au vide.

Produit	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Moment dipolaire [D]
$\alpha$ -NPD [106]	-5,5	-2,4	0
Alq <sub>3</sub> <i>mer</i> [107]	-5,7	-3,0	4 [105]
Alq <sub>3</sub> <i>fac</i> [107]	-5,7	-3,0	7 [105]
Znq <sub>2</sub> [108]	-5,8	-2,9	0
CuPc [109]	-5,3	-3,5	0

[106] O'Brien, D.F.; Burrows, P.E.; Forrest, S.R.; Koene, B.E.; Loy, D.E. & Thompson, M.E. "Hole transporting materials with high glass transition temperatures for use in organic light-emitting devices" *Adv. Mater.* 10 (1998) 1108-1112.

[107] Koene, B.E.; Loy, D.E. & Thompson, M.E. "Asymmetric triaryldiamines as thermally stable hole transporting layers for organic light-emitting devices" *Chem mater* 10 (1998) 2235-2250.

[108] Donzé, N.; Pechy, P.; Grätzel, M.; Schaer, M. & Zuppiroli, L. "Quinolate zinc complexes as electron transporting layers in organic light-emitting diodes" *Chem. Phys. Lett.* 315 (1999) 405-410.

[109] Simon, J. & André, J.J. "Molecular semiconductors" Springer, Berlin (1985) 99.

Ces produits sont commerciaux fournis par Aldrich. Ils ont été purifiés par sublimation sous vide par M. Philippe Bugnon à l'exception du LiF qui a été utilisé tel quel.

### IV.3 Conditions expérimentales

Les surfaces utilisées sont les suivantes :

- 1/ ITO commercial de la firme Applied Film Corporation de  $25 \Omega/\square$ .
- 2/ Couche de 60 nm d'aluminium évaporé sur un support de verre sous une pression de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr avec un taux de déposition compris entre 15 et  $30 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le lavage de la surface d'ITO a été fait dans des solvants sous ultrasons, trois fois avec de l'éthanol, puis trois fois avec de l'acétone, puis un nettoyage mécanique est effectué avec une solution aqueuse d'Hellmanex II [76].

Toutes les surfaces sont traitées avec un plasma argon (sauf où cela est indiqué) de 10 W pendant 5 minutes sous une pression de  $10^{-1}$  Torr.

Les greffages se sont déroulés à température ambiante, sous une pression de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr pendant une minute, sauf où cela est indiqué.

Les évaporations d'organique sont faites avec un taux de déposition de  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , sous une pression de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr à température ambiante. Pour les évaporations de LiF, le taux de déposition est de  $0,1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , la pression de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr et la température est la température ambiante.

Enfin, les mesures à la sonde de Kelvin lors des évaporations sont faites pour différentes épaisseurs d'organiques (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50, 100 et  $200 \text{ \AA}$ ), ceci afin de suivre l'évolution du potentiel de surface au cours de l'évaporation.

### IV.4 L'interface « ITO – organique »

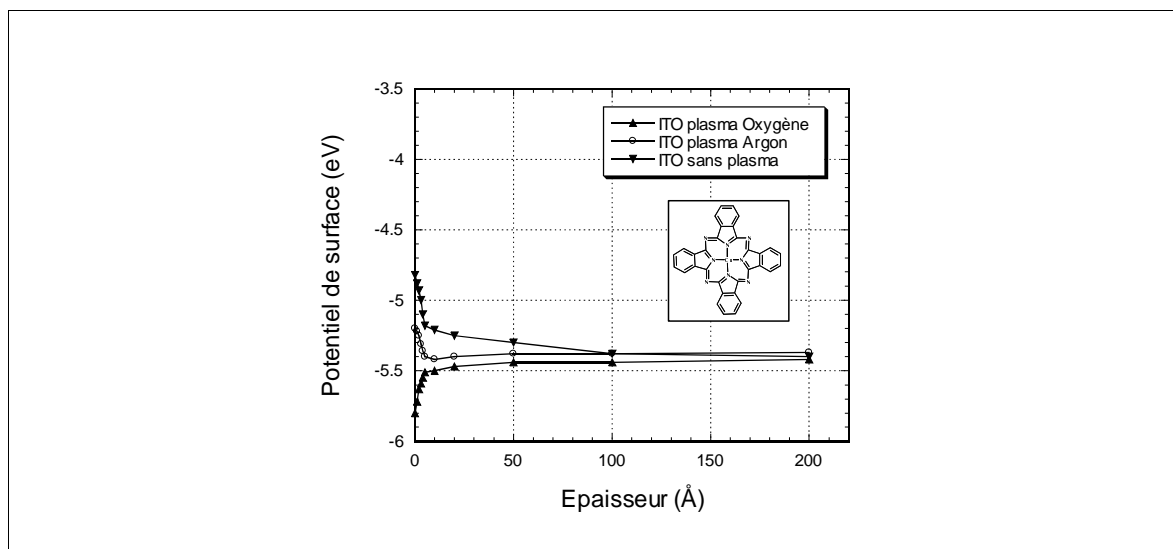
#### La phtalocyanine de cuivre (CuPc)

Première interface : « ITO – CuPc »

La modification de la surface de l'ITO la plus couramment utilisée est l'évaporation d'une couche d'injection de trous composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) afin de permettre l'amélioration de l'interface [25].

Le rôle d'une couche mince de phtalocyanine de cuivre est très discuté dans la littérature, il apparaît autant comme améliorant l'injection [110] que comme diminuant celle-ci [111]. Cette différence paraît venir du pré-traitement de l'ITO. Si un plasma d'oxygène est effectué, l'introduction d'une couche de CuPc entre la cathode et la couche transportrice de trous détériore l'injection de trous. L'effet contraire est observé lors de l'utilisation de cette couche d'injection quand l'ITO n'est pas traité ou qu'il l'est par un plasma d'argon. De plus, il semble que le comportement d'une diode ne soit plus dépendant du traitement de l'ITO une fois que la couche de CuPc est déposée [112].

Pour clarifier la situation, des mesures sur des couches de CuPc ont été faites à la sonde de Kelvin « couche par couche » en fonction des traitements préalables de l'ITO [113]. Les traitements plasma faits sur l'ITO avant le dépôt du matériau organique ont pour effet initial de changer le potentiel de surface de départ (voir chapitres III.4 et III.6). Les résultats sont montrés dans la Figure 4.11 et le Tableau 4.6. Dans la suite de ce travail, toutes les figures présentant des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » sont données avec la même « fenêtre » en ordonnée afin de montrer l'importance de la variation du potentiel de surface.



**Figure 4.11** Effet du plasma sur l'évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche de CuPc sur l'ITO.

- [110] Hill, I.G. & Kahn, A. "Combined photoemission/in vacuo transport study of the indium tin oxide/copper phthalocyanine/N,N'-diphenyl-N,N'-bis(l-naphthyl)-1,1'biphenyl-4,4"diamine molecular organic semiconductor system" *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2116-2122.
- [111] Forsythe, E.W.; Abkowitz, M.A. & Gao, Y.L. "Tuning the carrier injection efficiency for organic light-emitting diodes" *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3948-3952.
- [112] Mason, M.G.; Hung, L.S.; Tang, C.W.; Lee, S.T.; Wong, K.W. & Wang, M. "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices" *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1688-1692.
- [113] Nüesch, F.; Carrara, M.; Schaer, M.; Romero, D.B. & Zuppiroli, L. "The role of copper phthalocyanine for charge injection into organic light emitting devices" *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 311-317.

On constate que pour une épaisseur plus grande que 10 nm, le potentiel de surface est saturé (-5,4 eV) et ceci quel que soit le pré-traitement de la surface de l'ITO. La majeure partie des changements du potentiel se produit dans les 10 premiers Ångströms.

**Tableau 4.6** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour les couches de CuPc sur l'ITO.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après le plasma.

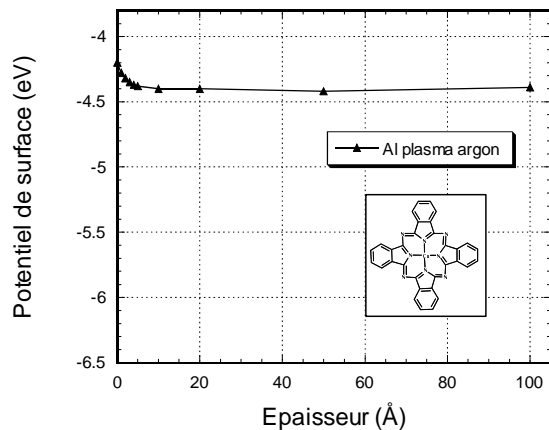
Plasma	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å de CuPc [eV]
<b>Sans</b>	-4,80 $\pm$ 0,05	+0,50 $\pm$ 0,05
<b>Argon</b>	-5,20 $\pm$ 0,05	+0,17 $\pm$ 0,05
<b>Oxygène</b>	-5,80 $\pm$ 0,05	-0,38 $\pm$ 0,05

Le plasma O<sub>2</sub> sature la surface en oxygène. Ces molécules en surplus vont doper la phthalocyanine permettant ainsi un transfert de charge entre l'ITO et la couche organique. Ceci est d'autant plus facilité que le potentiel initial de l'ITO (dans ce cas -5,8 eV) est bien inférieur au niveau énergétique de la HOMO de la CuPc (-5,3 eV) [109]. Ce processus est donc spontané et fait varier le potentiel de surface jusqu'au niveau de la HOMO de la CuPc. Cela crée une charge d'espace à l'interface. Dans le cas d'une surface non traitée ou traitée avec un plasma argon, ce phénomène ne devrait pas se produire à cause du potentiel de surface initial trop élevé. Cependant l'ITO relâche de l'oxygène adsorbé même après le nettoyage plasma argon et va donc jouer le rôle de dopant de la même manière que lors du plasma oxygène.

Dans les conditions usuelles de fabrication d'une OLED, le potentiel de surface est dès lors le même après le dépôt d'une couche de CuPc sur l'ITO. Cela confirme les constatations faites par Mason *et al.* : le comportement des diodes n'est plus dépendant du traitement fait sur l'ITO dès qu'une couche de CuPc est déposée par-dessus [112].

Afin de s'assurer qu'il s'agit bien de la relaxation d'oxygène depuis l'électrode d'ITO et non pas de l'oxygène résiduel dans l'enceinte à vide, des mesures sur une électrode d'aluminium nettoyée avec un plasma d'argon ont été faites. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.12.

Le potentiel de surface final n'atteint pas -5,4 eV, donc le dopage de la CuPc avec l'ITO provient donc de l'oxygène qui s'est désorbé des pores de l'électrode. La variation mesurée sur l'électrode d'aluminium (+0,20 eV) provient d'un autre phénomène : la polarisation du nuage d'électrons  $\pi$  de la CuPc sous l'effet des interactions avec la surface de l'électrode. Ce point sera discuté plus en détail avec les greffages des acides benzoïques.

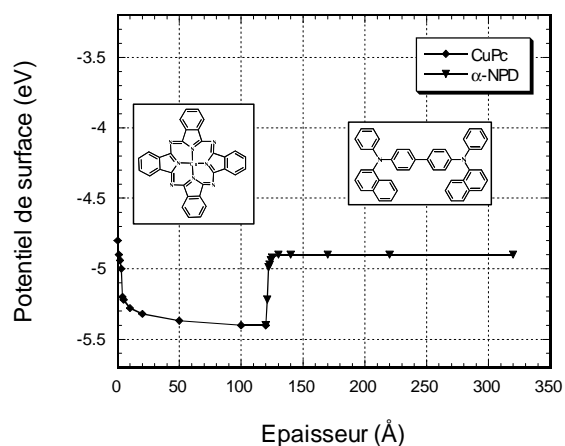


**Figure 4.12** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche de CuPc sur une électrode d'aluminium.

Lors de l'évaporation de la CuPc,  $\Delta W = +0,2$  eV.

#### Seconde interface : « CuPc – $\alpha$ -NPD »

Que devient donc, dans la diode, l'électrode modifiée avec la CuPc ? Pour répondre à cette question nous avons déposé une couche d' $\alpha$ -NPD au-dessus de celle de CuPc. Les mesures à la sonde de Kelvin sont faites « couche par couche » comme précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.13.

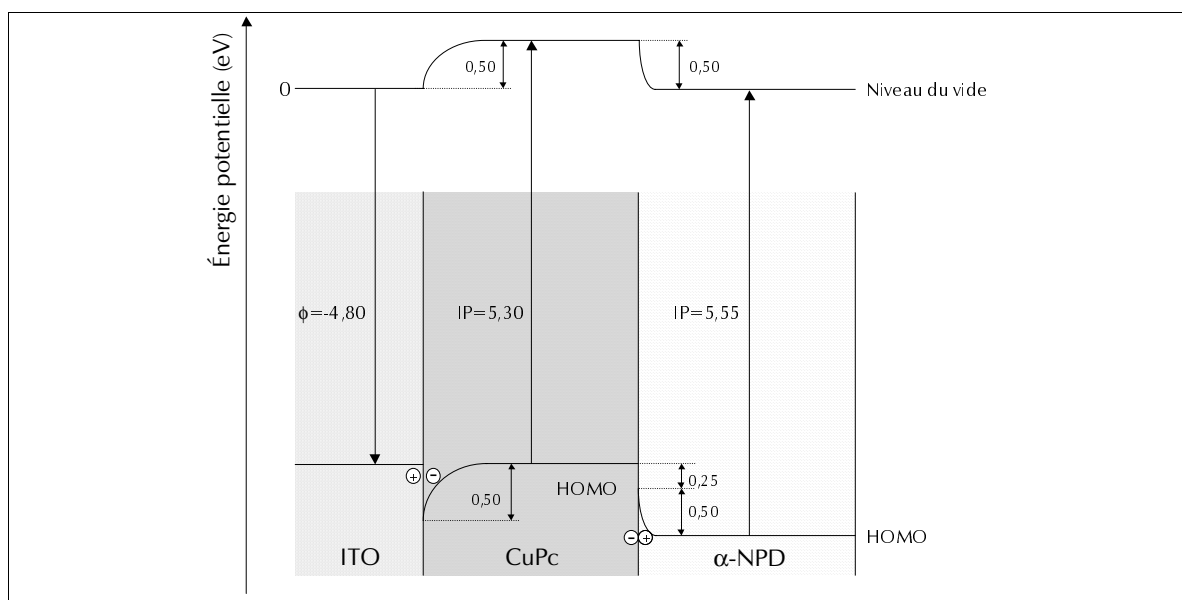


**Figure 4.13** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d' $\alpha$ -NPD sur une électrode d'ITO modifiée avec la CuPc.

Lors de l'évaporation du matériau électro-actif,  $\Delta W = -0,5$  eV.



Il est important de rappeler ici que la sonde de Kelvin indique les variations locales du niveau du vide et non le comportement des orbitales frontières. Donc quand il s'agit d'une interface « organique- organique », il est important de ne pas perdre de vue la signification réelle de la mesure. Avec cette précision, les résultats obtenus sont schématisés sur la Figure 4.14.



**Figure 4.14** Schéma de la situation.

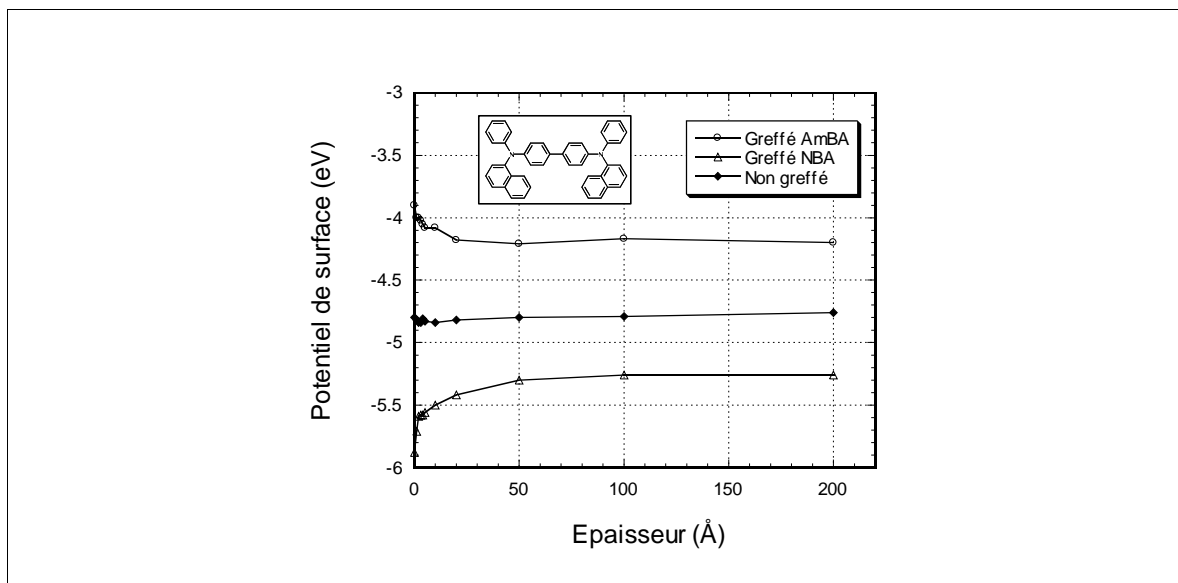
Les notations sont :  $\phi$  pour le potentiel de surface de l'ITO, IP pour le potentiel d'ionisation des matériaux organiques.

La variation du niveau du vide lors du dépôt de l' $\alpha$ -NPD est de -0,5 eV. Au vue de ces mesures et de la faible extension dans l'espace de la variation, des charges semblent s'accumuler à l'interface « organique – organique » et être localisées dans la première monocouche d' $\alpha$ -NPD. Une explication possible de ce comportement est qu'une réaction redox se produit entre l'azote porté par le  $\alpha$ -NPD et le cuivre de la CuPc. La barrière à l'interface est maintenant de  $0,5 + 0,25 = 0,75$  eV. Les 0,25 eV supplémentaires proviennent du saut des niveaux d'énergie dû à l'interface « organique – organique ».

## Les acides benzoïques

Des mesures de l'effet de l' $\alpha$ -NPD sur des électrodes d'ITO modifiées ou non ont été faites sous vide à la sonde de Kelvin. Seuls l'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) et l'acide *p*-diméthylaminobenzoïque (AmBA) ont été utilisés, car ils représentent les deux extrêmes de l'échelle des dipôles dans la famille des acides benzoïques. Les résultats de ces mesures sont montrés dans la Figure 4.15 et dans le Tableau 4.7. L' $\alpha$ -NPD est un semi-conducteur organique, il se comporte comme un isolant quand aucun champ électrique externe n'est appliqué. Son dépôt, s'il n'y a pas de transfert de charge, ne devrait donc pas affecter le

potentiel de surface des électrodes, car le principe de la mesure à la sonde de Kelvin se base sur la création d'un condensateur (chapitre II.4 et annexe II).



**Figure 4.15** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d' $\alpha$ -NPD sur une électrode d'ITO. Les greffages sont faits sous vide.

La première constatation est que lorsqu'il n'y a pas de couche dipolaire auto-assemblée sur l'électrode, le potentiel de surface n'évolue pas avec l'épaisseur d' $\alpha$ -NPD. Les  $+0,04$  eV de différence mesurés entre la situation avant l'évaporation et celle avec les  $200 \text{ Å}$  d' $\alpha$ -NPD ne constituent pas une valeur significative. Ceci signifie que le dépôt de ce composé n'affecte pas le potentiel de surface lorsque l'ITO est utilisé sans modification. C'est le comportement attendu de la part d'un isolant.

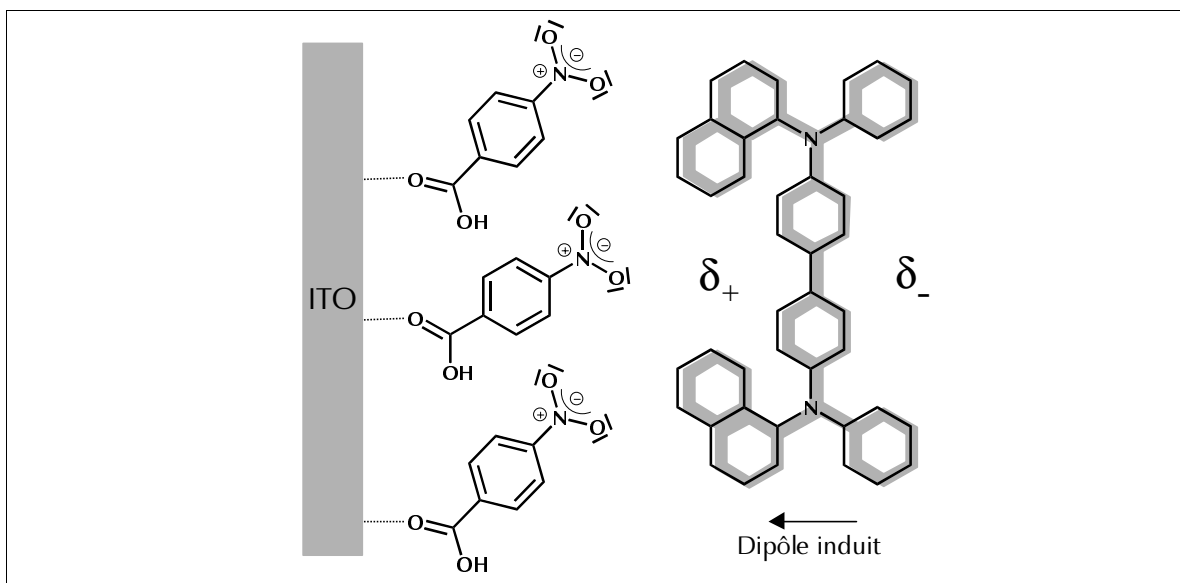
**Tableau 4.7** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour les acides benzoïques sur l'ITO.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour $200 \text{ Å}$ de $\alpha$ -NPD [eV]
<b>Sans</b>	$-4,80 \pm 0,05$	$+0,04 \pm 0,05$
<b>AmBA</b>	$-3,90 \pm 0,05$	$+0,30 \pm 0,05$
<b>NBA</b>	$-5,80 \pm 0,05$	$-0,62 \pm 0,05$

Lorsque l'ITO est greffé avec le NBA une différence de  $-0,62$  eV du potentiel de surface est mesurée. Le dépôt de la couche organique n'est donc pas simplement une couche isolante entre l'électrode de référence et la surface à caractériser.

L' $\alpha$ -NPD est une molécule possédant un nuage d'électrons  $\pi$  très polarisable [114]. La proximité d'une couche dipolaire va créer dans les premières couches de matériaux déposées un dipôle induit [115] qui écranterait partiellement le dipôle dû à la monocouche de NBA à l'interface (Figure 4.16). Ceci n'est possible que si la monocouche a des défauts car pour une couche dipolaire « parfaite » aucun champ électrique externe existe. L'origine de ce champ externe est la morphologie du support (l'ITO dans ce cas), par sa rugosité il ne permet pas d'avoir une couche dipolaire « parfaite ».



**Figure 4.16** Représentation schématique de la polarisation électronique de l' $\alpha$ -NPD en présence de la monocouche constituée de NBA.

Cette polarisation est représentée par un déplacement des orbitales  $\pi$  de la molécule (schématisées en gris sur le dessin). Ce déplacement induit un dipôle dans la molécule.

Le phénomène de polarisation étant à faible portée, seules les premières couches sont affectées : quand deux molécules isolées sont séparées d'une distance  $r$ , l'énergie moyenne d'interaction « dipôle – dipôle induit »  $E$  est donnée par [116] :

$$E = - \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2'}{r^6 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0^2} \quad (\text{eq. 4.1})$$

où  $E$  est l'énergie d'interaction moyenne,  $\mu_1$  est le dipôle permanent de la molécule 1,  $\alpha_2'$  est la polarisabilité volumique de la molécule 2,  $r$  est la distance séparant les deux molécules et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

[114] Silinsh, E.A. & Capek, V. "Organic molecular solids" AIP press, New York (1994).

[115] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Yoshimura, D.; Ito, E.; Ouchi, Y. & Seki, K. "Energy-level alignment at model interfaces of organic electroluminescent devices studied by UV photoemission: Trend in the deviation from the traditional way of estimating the interfacial electronic structures" *IEEE J Sel. Top. Quant.* 4 (1998) 24-33.

[116] Atkins, P.W. "Physical chemistry" 5<sup>th</sup> edition, Oxford university press, Oxford (1994) 768.

Le potentiel d'interaction décroît donc avec la distance à la puissance 6, c'est-à-dire que sa portée ne se produit pas au-delà des quelques premiers Ångströms.

La différence de potentiel de surface ne vient-elle que de la polarisation de l' $\alpha$ -NPD ?

Le transfert de charge entre l'électrode et le matériau organique est aussi possible : les niveaux énergétiques de l' $\alpha$ -NPD sont pour la HOMO de -5,5 eV et pour la LUMO de -2,6 eV [106]. Avec un potentiel initial de -5,9 eV, les charges présentes à la surface de l'ITO greffé peuvent spontanément passer de l'électrode à l' $\alpha$ -NPD.

La variation totale du potentiel de surface dans le cas du greffage avec le NBA est donc très probablement une combinaison de ces deux phénomènes.

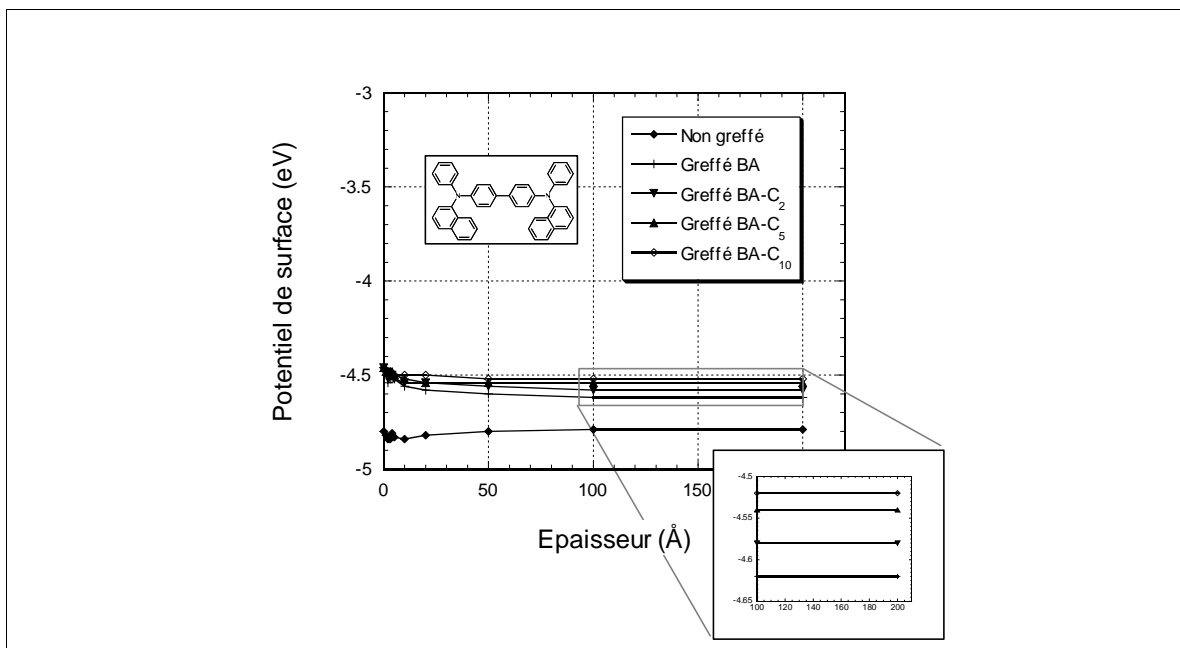
Le second greffage, celui avec l'AmBA, à cause du potentiel de surface initial, ne pourra pas présenter de transfert de charge spontané. Dès lors, le seul phénomène existant pour faire varier le potentiel de surface est la polarisation de l' $\alpha$ -NPD sous l'effet du dipôle de la molécule adsorbée et donc la variation du potentiel doit être plus faible. Effectivement, la différence totale avec une surface d'ITO modifiée avec l'AmBA est de +0,3 eV. Le potentiel initial de l'électrode est de -3,9 eV, les charges présentes à la surface ne peuvent donc pas se transférer spontanément vers les premières molécules de  $\alpha$ -NPD déposées. Comme le potentiel de surface est très éloigné de la LUMO (-2,6 eV), un transfert spontané de charge dans le sens inverse n'est pas non plus envisageable. La variation de potentiel de surface ne vient donc que de la polarisation du nuage d'électrons  $\pi$  du matériau utilisé.

*En résumé, l'effet du dépôt de l' $\alpha$ -NPD sur les électrodes greffées écrante en partie l'effet de leur dipôle par la polarisation du nuage d'électrons  $\pi$  du matériau électro-actif ou par transfert de charge.*

## Les espaceurs de la famille « BA »

Pour confirmer l'hypothèse de la polarisation, les espaceurs dérivés de l'acide benzoïque (chapitre IV.1) ont été utilisés, car la seule composante du dipôle de l'acide benzoïque est le groupe carboxylique. L'effet de l'espaceur sera donc d'éloigner l' $\alpha$ -NPD du dipôle, celui-ci restant à la surface. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 4.17 et dans le Tableau 4.8. L'effet espaceur devrait donc faire diminuer la variation du potentiel de surface en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique. De plus, le potentiel initial de l'ITO modifié avec la famille « BA » se situe autour de -4,4 eV, il n'y a donc aucune possibilité de transfert de charge spontané. La propriété des espaceurs, diminuer l'effet négatif de la force image, n'apparaîtra, avec ces molécules, qu'en présence d'un champ électrique extérieur appliqué. En effet, sans le passage des charges à l'interface, les sites défavorables créés par la

force image sont inaccessibles. La variation du potentiel de surface ne sera donc due qu'à la polarisation du matériau électro-actif.



**Figure 4.17** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d' $\alpha$ -NPD sur une électrode d'ITO greffée sous vide avec la famille « BA ».

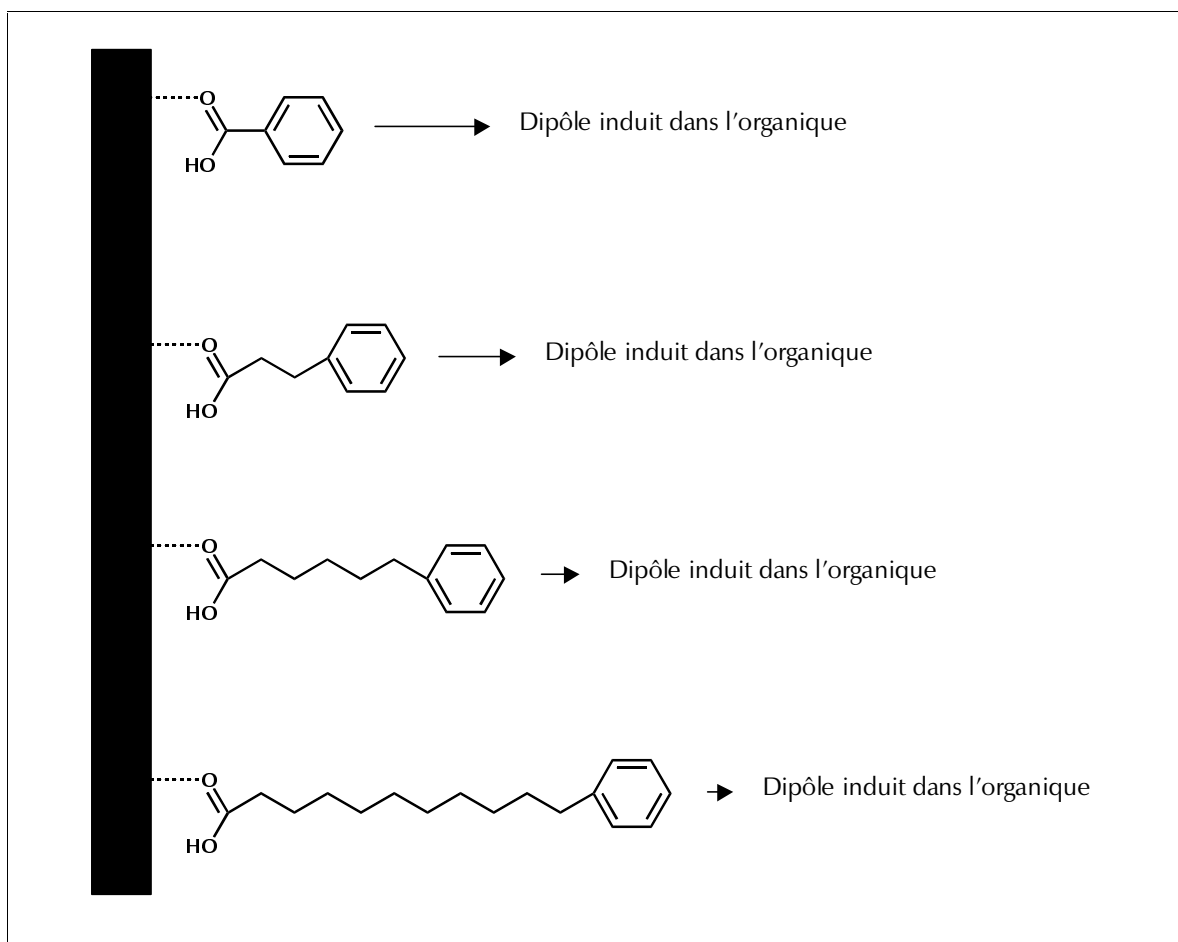
Les greffages se sont déroulés pendant une minute pour le BA et pendant 10 minutes pour les espaceurs.

**Tableau 4.8** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour la famille « BA » sur l'ITO.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å de $\alpha$ -NPD [eV]
<b>BA</b>	$-4,40 \pm 0,05$	$+0,16 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>2</sub></b>	$-4,42 \pm 0,05$	$+0,12 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>5</sub></b>	$-4,46 \pm 0,05$	$+0,08 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>10</sub></b>	$-4,46 \pm 0,05$	$+0,06 \pm 0,05$

La première constatation est que plus l'espaceur est long, plus la différence de potentiel mesurée est petite. Ces résultats peuvent être expliqués par la création d'un dipôle induit de plus en plus petit au fur et à mesure que la chaîne s'allonge. Ce dipôle induit écran de moins en moins l'effet de la monocouche auto-assemblée. Ceci est schématisé sur la Figure 4.18.



**Figure 4.18** Représentation schématique de l'effet de l'espaceur sur la grandeur du dipôle induit dans l' $\alpha$ -NPD.

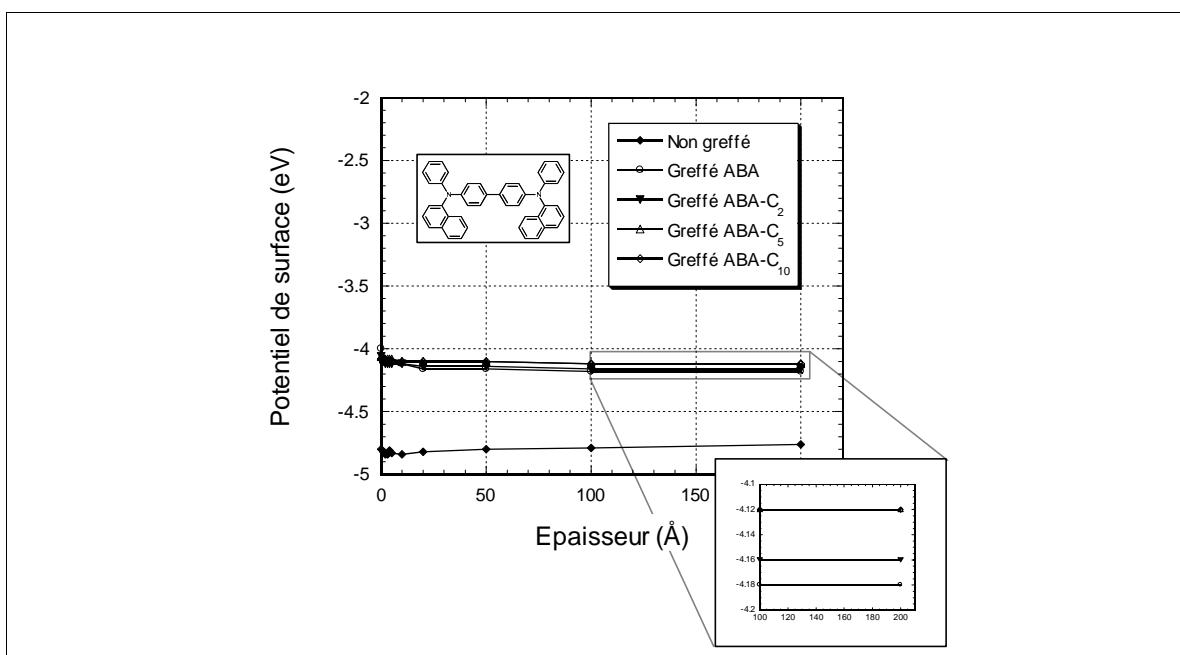
Plus l'espaceur éloigne le matériau électro-actif du groupe acide (la seule composante du dipôle), moins il y a de polarisation et le dipôle induit est de plus en plus petit.

Comme seule la polarisation du nuage d'électrons  $\pi$  fait varier le potentiel de surface, ces mesures montrent qu'en éloignant le matériau électro-actif du groupe acide, le dipôle induit diminue. La variation du potentiel de surface passe de 0,16 eV pour l'acide benzoïque à 0,06 eV pour l'acide 11-phénylundécanoïque. Cette décroissance ne semble pas linéaire (Tableau 4.8), il y a saturation lorsque la chaîne s'allonge.

## Les espaceurs de la famille « ABA »

Les molécules pourvues d'un groupe en *para* dont les synthèses sont présentées au chapitre IV.1 sont des espaceurs destinés au greffage sur l'aluminium. Il est néanmoins intéressant de faire les mêmes mesures que précédemment sur l'ITO. Effectivement, le groupe méthoxy sera toujours en contact avec l' $\alpha$ -NPD et sera finalement la seule influence sur la polarisation au fur et à mesure que la chaîne aliphatique s'allonge. Comme dans le cas des espaceurs de la famille « BA », la chaîne aliphatique et le potentiel de surface initial (entre -4,0

et -4,1 eV), ne permettent pas le transfert spontané de charge entre l'électrode et le matériau électro-actif. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 4.19 et dans le Tableau 4.9.



**Figure 4.19** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d'α-NPD sur une électrode d'ITO greffée sous vide avec la famille « ABA ».

Les greffages se sont déroulés pendant une minute pour le BA et pendant 10 minutes pour les espaceurs.

**Tableau 4.9** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour la famille « ABA » sur l'ITO.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å de α-NPD [eV]
<b>ABA</b>	-4,00 ± 0,05	+0,18 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>2</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,10 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>5</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,06 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>10</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,04 ± 0,05

On remarque que l'influence du dipôle total diminue en faveur du seul dipôle du groupe méthoxy. En allongeant la chaîne, on éloigne l'α-NPD du dipôle du groupe acide qui est la composante principale du dipôle total de ces molécules. Donc l'influence de celui-ci sur la polarisation du matériau diminue.

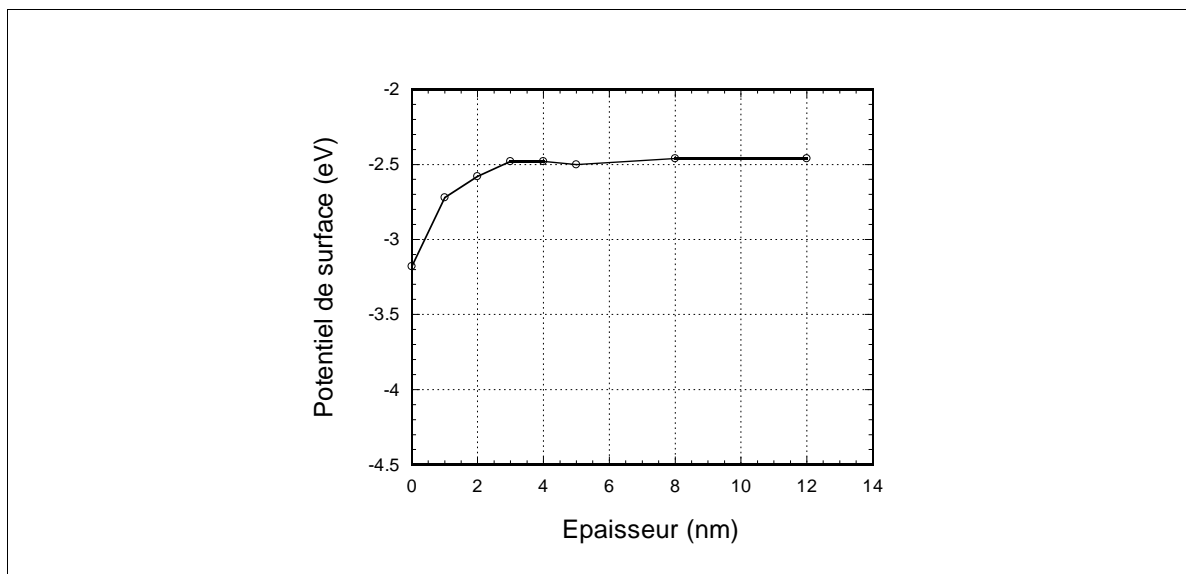
## IV.5 L'interface aluminium - organique

### Le fluorure de lithium

#### Première interface : « aluminium – LiF »

Pour améliorer l'injection de charges entre le matériau électro-actif et la cathode d'aluminium, une couche très mince de fluorure de lithium (LiF) de 6 à 10 Å d'épaisseur [30] est généralement déposée sur l'électrode. L'action du LiF à l'interface « aluminium - Alq<sub>3</sub> » est complexe. D'une part, l'Alq<sub>3</sub> possède un dipôle permanent de 4 D pour son isomère *mer* et de 7 D pour son isomère *fac* [30]. Les ions composant le LiF peuvent réagir chimiquement avec l'aluminium [117].

Des mesures à la sonde de Kelvin lors de l'évaporation de LiF sur une électrode d'aluminium ont été faites par Heil *et al.* [117] montrant que le potentiel de surface ne varie plus au-dessus d'une épaisseur de 3 nm. La différence maximale mesurée est de 0,7 eV [117].



**Figure 4.20** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche de LiF sur l'aluminium. Cette mesure vient de la référence [117].

L'effet du LiF est complexe et encore partiellement à découvrir, mais Masenelli *et al.* [26] proposent une explication se basant sur un effet dipolaire et isolant de la couche.

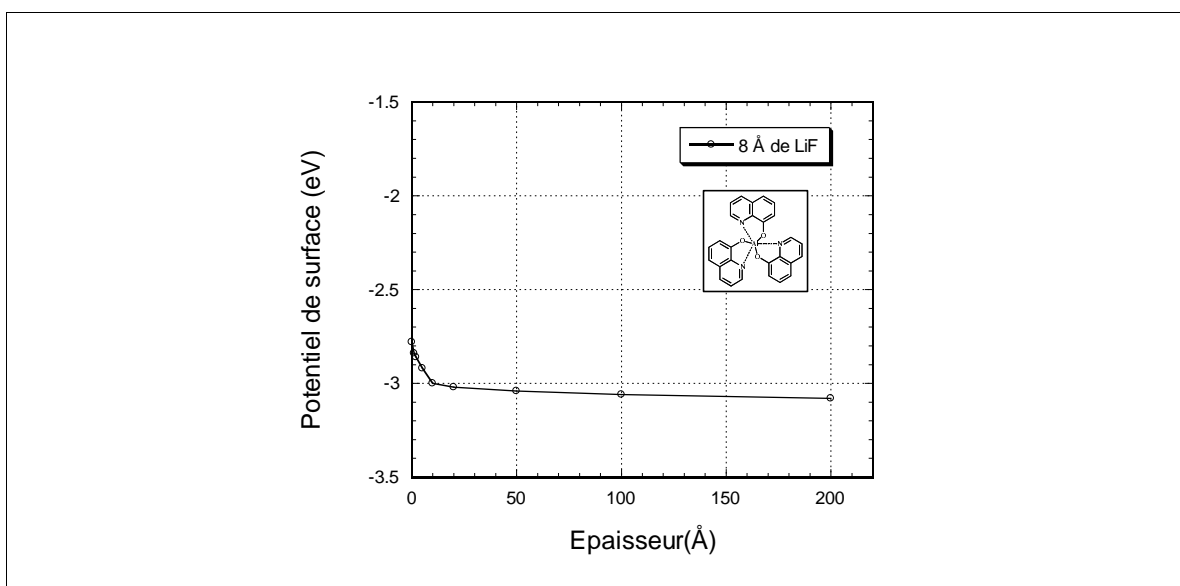
[117] Heil, H.; Steiger, J.; Karg, S.; Gastel, M.; Ortner, H.; von Seggern, H. & Stössel, M. "Mechanism of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode" *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 420-424.



## Seconde interface : « LiF – Alq<sub>3</sub> »

Des mesures de l'évolution du potentiel de surface lors du dépôt d'Alq<sub>3</sub> sur une couche de 8 Å de LiF sont présentées sur la Figure 4.21.

L'évolution du potentiel de surface lors du dépôt de l'Alq<sub>3</sub> sur la couche de LiF est faible. La variation du potentiel de surface ne provient que du matériau électroluminescent lui-même, car le LiF se comporte comme un isolant. Le potentiel de surface ne varie donc qu'à cause de la polarisation de l'Alq<sub>3</sub> sous l'effet de l'interface et à cause de son dipôle permanent.



**Figure 4.21** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d'Alq<sub>3</sub> sur une électrode d'aluminium modifiée avec 8 Å de LiF.

Lors de l'évaporation sur l'électrode,  $\Delta W = +0,30$  eV.

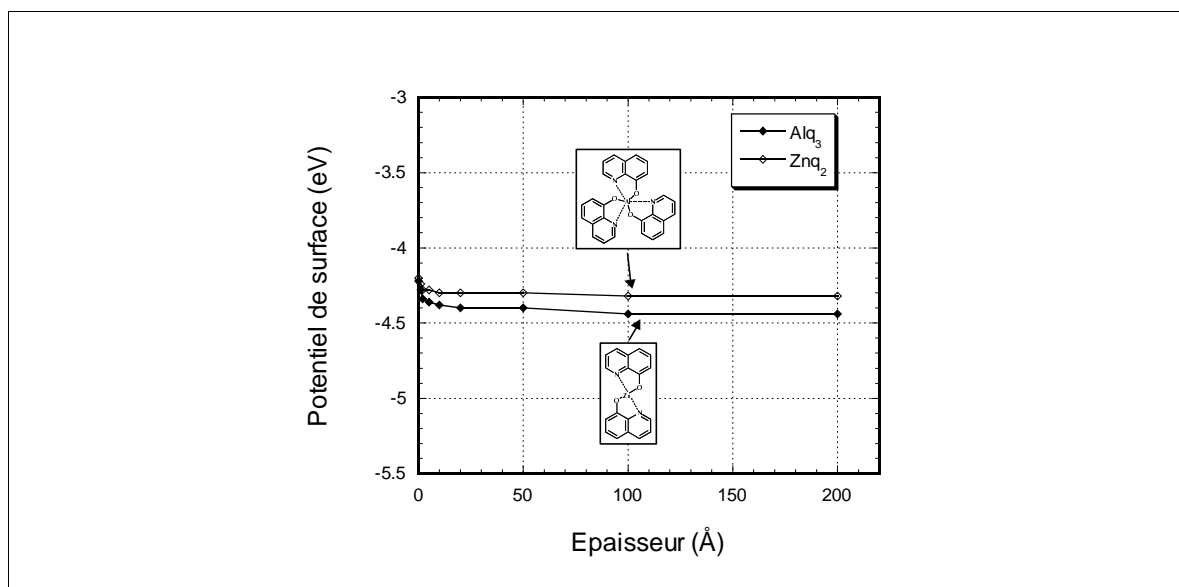
## Le dipôle de l'Alq<sub>3</sub>

Le dipôle de l'Alq<sub>3</sub> doit certainement intervenir dans la variation du potentiel de surface. Pour le vérifier, nous avons effectué des mesures « couche par couche » avec une molécule très proche de l'Alq<sub>3</sub>, le bis-(8-hydroxyquinolate) de zinc (ou Znq<sub>2</sub>). Ce composé (Figure 4.10) est apolaire, car il s'agit d'une molécule plane et symétrique. Il ne fera varier le potentiel de surface que par la polarisation de son nuage d'électrons  $\pi$ . Le Znq<sub>2</sub> et l'Alq<sub>3</sub> ayant des orbitales frontières très semblables (voir Tableau 4.10) on peut donc s'attendre à un comportement semblable par rapport au transfert spontané de charge, s'il y en a. Avec une structure chimique et des caractéristiques semblables à celle de l'Alq<sub>3</sub>, ce matériau est un bon modèle pour étudier l'effet du dipôle de l'Alq<sub>3</sub>.

**Tableau 4.10** Niveaux énergétiques des orbitales frontières de l'Alq<sub>3</sub> et du Znq<sub>2</sub>.

Molécules	HOMO [eV]	LUMO [eV]
Alq <sub>3</sub> [107]	-5,7	-3,0
Znq <sub>2</sub> [108]	-5,8	-2,9

Les résultats de ces mesures sont donnés sur la Figure 4.22.



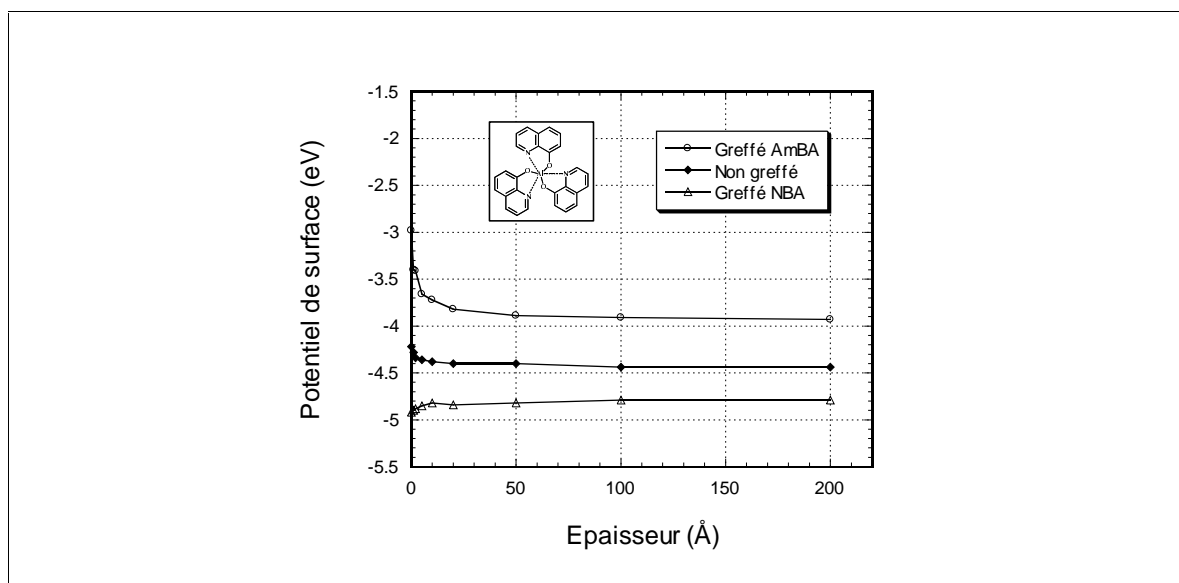
**Figure 4.22** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d'Alq<sub>3</sub> et de Znq<sub>2</sub> sur une électrode d'aluminium non greffée.

Lors de l'évaporation de l'Alq<sub>3</sub>,  $\Delta W = +0,22$  eV et pour le Znq<sub>2</sub>,  $\Delta W = +0,12$  eV.

La variation de potentiel de surface est plus grande lors de l'évaporation de l'Alq<sub>3</sub> (+0,22 eV) que lors de l'évaporation du Znq<sub>2</sub> (+0,12 eV). Les +0,10 eV de différence dans la variation sont donc essentiellement dus au dipôle de l'Alq<sub>3</sub>. L'effet de ce dipôle n'est donc pas à négliger lors des explications du comportement du potentiel de surface avec l'Alq<sub>3</sub>. Il ne faut pas perdre de vue le fait que l'Alq<sub>3</sub> possède deux isomères très différents en ce qui concerne la valeur du dipôle (Tableau 4.5). La sonde de Kelvin étant une méthode de mesure macroscopique, l'effet mesuré est une moyenne due aux deux formes de la molécule.

## Les acides benzoïques

Comme pour les évaporations avec l' $\alpha$ -NPD, seuls les deux extrêmes dans l'échelle des dipôles ont été utilisés, c'est-à-dire le NBA et l' AmBA. Les résultats sont donnés sur la Figure 4.23 et le Tableau 4.11.



**Figure 4.23** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d'Alq<sub>3</sub> sur une électrode d'aluminium. Les greffages sont faits sous vide.

**Tableau 4.11** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour les acides benzoïques sur l'aluminium.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

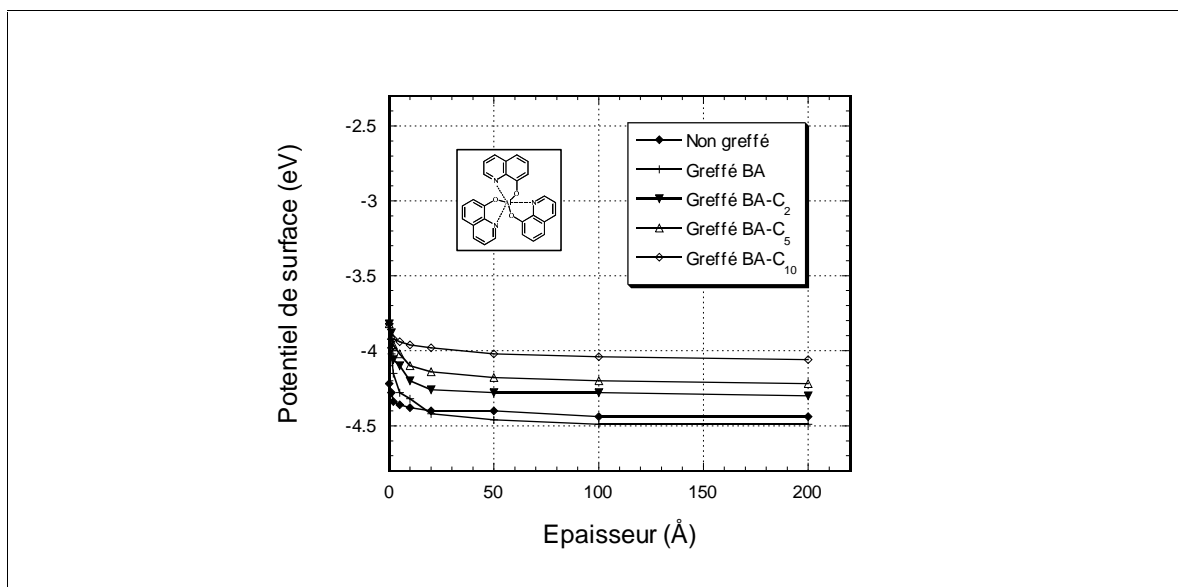
Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å d'Alq <sub>3</sub> [eV]
<b>Sans</b>	$-4,20 \pm 0,05$	$+0,22 \pm 0,05$
<b>AmBA</b>	$-2,90 \pm 0,05$	$+0,95 \pm 0,05$
<b>NBA</b>	$-4,90 \pm 0,05$	$-0,13 \pm 0,05$

La surface modifiée avec le NBA a un potentiel de surface initial bien trop élevé pour que des charges soient transférées spontanément entre l'électrode et l'Alq<sub>3</sub>. La variation du potentiel (-0,13 eV) ne provient donc que de deux phénomènes : la polarisation du matériau électro-actif, et la présence du dipôle de l'Alq<sub>3</sub>. Ces deux phénomènes sont aussi les seuls présents lors des mesures faites sur l'électrode non greffée où la variation est de +0,22 eV. La couche dipolaire de NBA présente à la surface a donc un effet sur la variation du potentiel en changeant la grandeur du dipôle induit dans l'organique.

En ce qui concerne le greffage avec l'AmBA, la variation de potentiel est de +0,95 eV. Cette forte évolution est attendue, car le potentiel initial après le greffage est de -2,9 eV. La LUMO de l'Alq<sub>3</sub> se trouvant à -3,0 eV, un transfert spontané de charge important se produit entre l'électrode et le matériau organique, cela explique le presque 1 eV de variation mesuré.

## Les espaceurs de la famille « BA »

Les espaceurs de la famille « BA » ont aussi été utilisés pour modifier des électrodes d'aluminium (Figure 4.24 et Tableau 4.12). Comme dans le cas de l' $\alpha$ -NPD, le potentiel de surface initial (-3,8 eV) est le même quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique. Ce potentiel est suffisamment éloigné de la LUMO de l' $\text{Alq}_3$  pour que le transfert spontané de charge ne se produise plus.



**Figure 4.24** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d' $\text{Alq}_3$  sur une électrode d'aluminium greffée sous vide avec la famille « BA ».

Les greffages se sont déroulés pendant une minute pour le BA et pendant 10 minutes pour les autres molécules.

**Tableau 4.12** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour la famille « BA » sur l'aluminium.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å d' $\text{Alq}_3$ [eV]
<b>BA</b>	$-3,80 \pm 0,05$	$+0,67 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>2</sub></b>	$-3,80 \pm 0,05$	$+0,48 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>5</sub></b>	$-3,80 \pm 0,05$	$+0,40 \pm 0,05$
<b>BA-C<sub>10</sub></b>	$-3,80 \pm 0,05$	$+0,24 \pm 0,05$

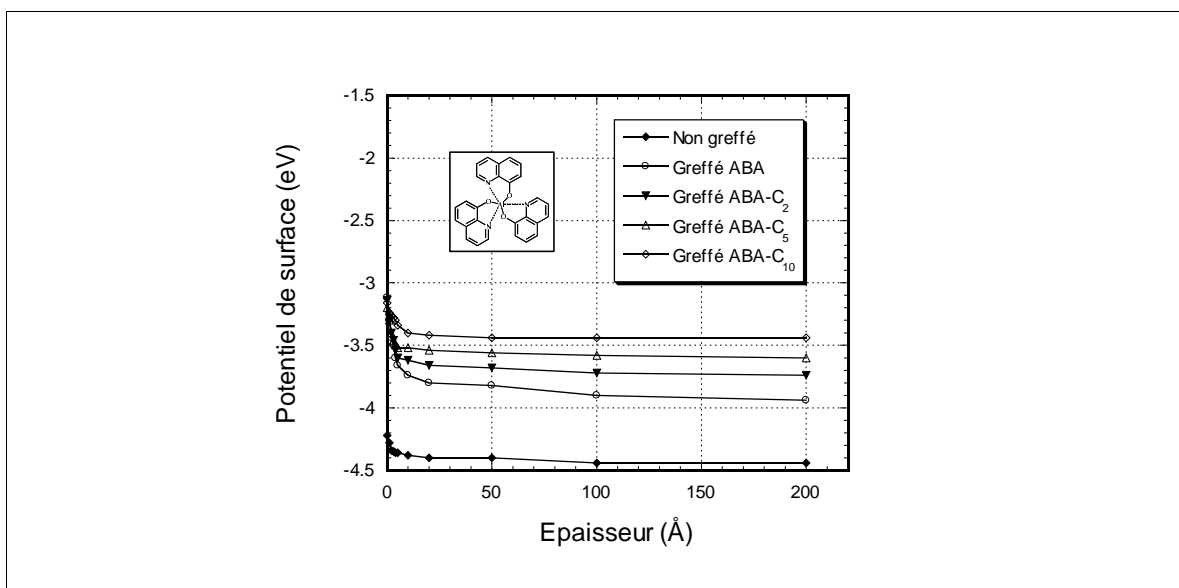
Comme dans le cas de l' $\alpha$ -NPD, l'influence principale des espaceurs est d'éloigner les molécules électro-actives du dipôle, et ainsi de diminuer la variation sur le potentiel de surface : les différences mesurées vont de 0,67 eV pour l'acide benzoïque à 0,24 eV pour le

BA-C<sub>10</sub>. Les valeurs mesurées sont plus grandes que sur l' $\alpha$ -NPD du fait de la présence du dipôle de l'Alq<sub>3</sub>, mais le comportement général est le même.

## Les espaceurs de la famille « ABA »

Les molécules synthétisées lors de ce travail sont conçues pour être greffées sur l'aluminium grâce au groupe méthoxy en *para*. Avec ces molécules, tous les effets étudiés sur le comportement d'une électrode greffée sont présents. Le méthoxy va créer un dipôle dans le sens désiré et les chaînes aliphatiques vont associer à ce dipôle l'effet d'espaceur moléculaire. Ces molécules sont donc des candidats très sérieux pour une application ultérieure. Les résultats des mesures de potentiel de surface « couche par couche » sont présentés sur la Figure 4.25 et dans le Tableau 4.13.

L'espaceur éloigne les deux composantes du dipôle (le groupe acide et le groupe méthoxy) l'une de l'autre, le potentiel de surface initial des surfaces greffées n'est donc pas le même en fonction des molécules. Malgré tout, celui-ci reste compris entre -3,1 eV pour l'ABA et -3,2 eV pour l'ABA-C<sub>10</sub>.



**Figure 4.25** Évolution du potentiel de surface lors de l'évaporation d'une couche d'Alq<sub>3</sub> sur une électrode d'aluminium greffée sous vide avec la famille « ABA ».

Les greffages se sont déroulés pendant une minute pour le ABA et pendant 10 minutes pour les autres molécules.

**Tableau 4.13** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche » pour la famille « ABA » sur l'aluminium.

Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å d'Alq <sub>3</sub> [eV]
<b>ABA</b>	-3,10 ± 0,05	+0,82 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>2</sub></b>	-3,10 ± 0,05	+0,60 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>5</sub></b>	-3,20 ± 0,05	+0,40 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>10</sub></b>	-3,20 ± 0,05	+0,28 ± 0,05

L'évolution du potentiel pour le greffage avec l'ABA est relativement grande (+0,82 eV), car initialement, le potentiel se situe très près de la LUMO de l'Alq<sub>3</sub> et le transfert de charge est possible. Bien que tous les potentiels de surface initiaux soient proches de la LUMO, plus la chaîne est longue, plus elle remplit son rôle d'isolant moléculaire et limite l'écrantage de la couche dipolaire. C'est pourquoi la variation de potentiel n'est plus que de +0,28 pour l'ABA-C<sub>10</sub>. Cette dernière variation n'est alors due qu'à la polarisation du matériau électro-actif sous l'effet du groupe méthoxy et au dipôle de l'Alq<sub>3</sub>.

## IV.6 Discussion des résultats

### Comparaison des résultats sur l'aluminium et sur l'ITO

La constatation la plus immédiate est que les variations mesurées sur des électrodes d'ITO sont systématiquement plus petites que sur les électrodes d'aluminium. Le Tableau 4.14 résume les résultats de ce chapitre.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la différence de comportement n'est pas due aux matériaux constituant les électrodes, mais aux matériaux électro-actifs eux-mêmes. En effet, on remarque bien que les caractéristiques des molécules évaporées sur les surfaces ont une influence prépondérante sur le comportement de l'interface. Par leur géométrie (molécule plane ou non) et par leur caractéristique électrostatique (dipôle), les molécules électro-actives écrantent plus ou moins l'effet de la monocouche. On le voit aisément avec les résultats sur l'ITO : l' $\alpha$ -NPD est une molécule plane et sans dipôle et son action sur l'interface est relativement limitée. La variation du potentiel de surface n'est pas plus grande que +0,3 eV sauf dans les cas où un transfert spontané de charge a lieu. Ce n'est pas le cas avec l'Alq<sub>3</sub>, qui possède un dipôle, et pour qui la variation peut aller jusqu'à 0,7 eV sans transfert de charge.

**Tableau 4.14** Résultats des mesures à la sonde de Kelvin « couche par couche ».Les  $\phi_{\text{initial}}$  correspondent aux valeurs des potentiels de surface après greffage.

Molécules	ITO		Aluminium	
	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å de $\alpha$ -NPD [eV]	$\phi_{\text{initial}}$ [eV]	$\Delta W$ pour 200 Å d'Alq <sub>3</sub> [eV]
<b>Sans</b>	-4,80 ± 0,05	+0,04 ± 0,05	-4,20 ± 0,05	+0,22 ± 0,05
<b>AmBA</b>	-3,90 ± 0,05	+0,30 ± 0,05	-2,90 ± 0,05	+0,95 ± 0,05
<b>ABA</b>	-4,00 ± 0,05	+0,18 ± 0,05	-3,10 ± 0,05	+0,82 ± 0,05
<b>BA</b>	-4,40 ± 0,05	+0,16 ± 0,05	-3,80 ± 0,05	+0,67 ± 0,05
<b>NBA</b>	-5,80 ± 0,05	-0,60 ± 0,05	-4,90 ± 0,05	-0,13 ± 0,05
<b>BA-C<sub>2</sub></b>	-4,42 ± 0,05	+0,12 ± 0,5	-3,80 ± 0,05	+0,48 ± 0,05
<b>BA-C<sub>5</sub></b>	-4,46 ± 0,05	+0,08 ± 0,05	-3,80 ± 0,05	+0,40 ± 0,05
<b>BA-C<sub>10</sub></b>	-4,46 ± 0,05	+0,06 ± 0,05	-3,80 ± 0,05	+0,24 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>2</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,10 ± 0,05	-3,10 ± 0,05	+0,60 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>5</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,06 ± 0,05	-3,20 ± 0,05	+0,40 ± 0,05
<b>ABA-C<sub>10</sub></b>	-4,10 ± 0,05	+0,04 ± 0,05	-3,20 ± 0,05	+0,28 ± 0,05
<b>CuPc</b>	-5,20 ± 0,05	-0,50 ± 0,05	-	-
<b>LiF</b>	-	-	-2,80 ± 0,05	+0,30 ± 0,05

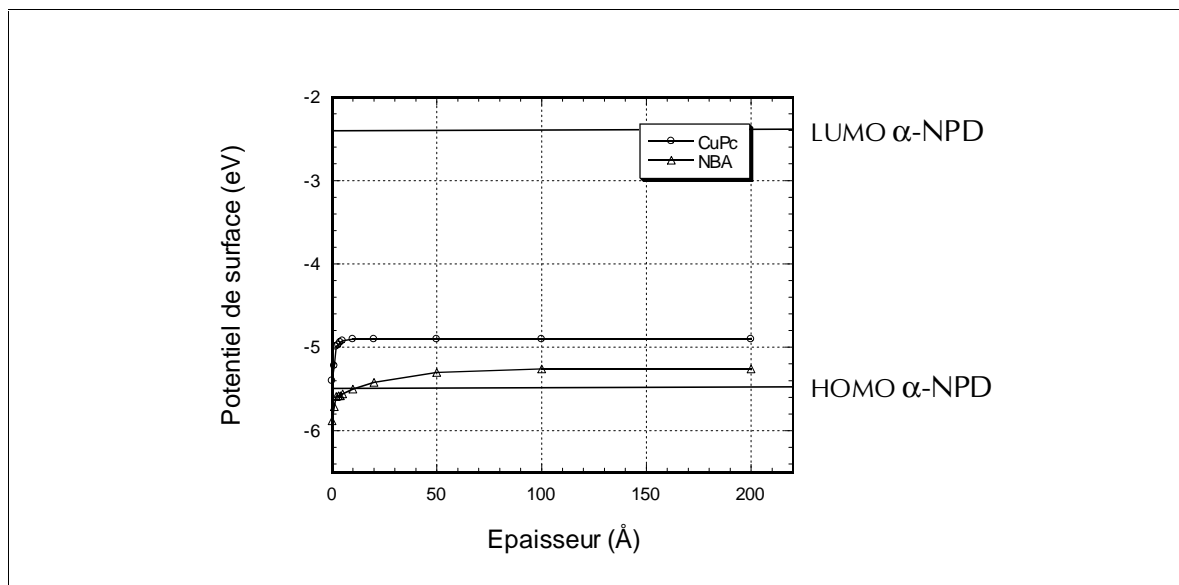
## Résultats sur l'ITO

Sur l'ITO, une couche de phtalocyanine de cuivre est généralement déposée, cette couche a pour propriété d'améliorer l'injection des trous dans le matériau. Les diodes fabriquées actuellement sont multicouches et sur l'ITO traité ou non, c'est un transporteur de trous qui est déposé. Les HOMO de ces composés sont équivalents aux bandes de conduction des trous (ou de valence des électrons). Elles se situent généralement toutes au-dessous de -5,0 eV. Toutefois, lors du dépôt de la couche organique, l'influence de la modification de la surface, quel que soit le traitement plasma préalable, est écrantée. Dans le cas d'une électrode non modifiée, le potentiel ne varie pas avec le dépôt de l' $\alpha$ -NPD, la variation de -0,04 eV n'est pas significative, mais cette valeur est en contradiction avec les mesures d'UPS publiées précédemment. En effet, Hill *et al.* ont mesuré une différence de 1,0 eV pour une couche de 10 nm sur l'or [118]. Une explication possible de cette différence est que, dans leur cas, il y ait eut un transfert spontané de charge dû à des impuretés.

Le « candidat » le plus sérieux pour remplacer la CuPc à l'interface « ITO –  $\alpha$ -NPD » est le NBA. En effet, les potentiels initiaux sont dans ces deux cas situés de manière à ne présenter

[118] Hill, I.G.; Kahn, A.; Soos, Z.G. & Pascal, R.A. "Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules" *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 181-188.

qu'une faible barrière à l'injection des trous : -5,4 eV pour la CuPc et -5,8 eV pour le NBA. De plus, le dépôt du matériau organique fait varier raisonnablement le potentiel de surface : la variation est de +0,5 eV pour la CuPc et de +0,6 eV pour le NBA. La Figure 4.26 présente les mesures faites avec ces deux composés.



**Figure 4.26** Comparaison entre l'acide *p*-nitrobenzoïque (NBA) et la phthalocyanine de cuivre (CuPc).

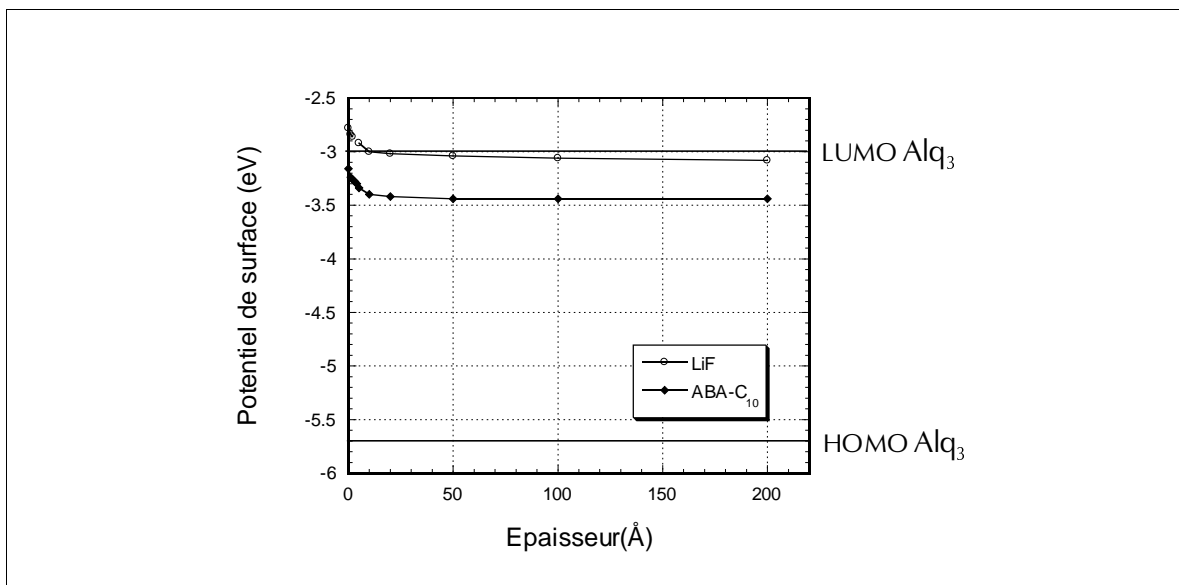
## Résultats sur l'aluminium

Sur l'électrode non modifiée, le dépôt de 200 Å d'Alq<sub>3</sub> ne fait varier le potentiel de surface que de -0,22 eV. Ce changement est nettement plus faible que la mesure effectuée par Mori *et al.* obtiennent une variation mesurée par UPS de -1,0 eV [119]. Il est possible que des impuretés aient dopé leur matériau organique. Ceci expliquerait les valeurs qu'ils ont obtenues. La modification de la surface d'aluminium se fait en général avec le LiF. Comme décrit plus haut, celui-ci réagit avec l'aluminium et fait varier le potentiel de surface jusqu'à une épaisseur de LiF de 3 nm, puis au-delà remplit le rôle d'isolant. Les potentiels par rapport au vide ainsi obtenus sont très bas (moins de -2,5 eV) et sont comparables avec les potentiels de surface des métaux alcalins. Le LiF étant un sel, il joue aussi le rôle d'isolant. Le dépôt de l'Alq<sub>3</sub> sur cette surface ainsi modifiée ne fait varier que faiblement le potentiel de surface. Le changement n'est que de -0,30 eV. Si l'on considère les deux interfaces, « aluminium – LiF » et « LiF – Alq<sub>3</sub> », la variation totale est de -1,4 + 0,3 = -1,1 eV. Ce résultat est comparable avec les mesures d'UPS publiées par Mori *et al.* (-1,6 eV).

[119] Mori, T.; Fujikawa, H.; Tokito, S. & Taga, Y. "Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminium/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2763-2765.



Au vu de ces mesures, le candidat le plus sérieux pour remplacer le LiF, est l'ABA-C<sub>10</sub>. Ces deux matériaux ont un potentiel initial suffisamment bas pour ne pas générer de barrière trop grande à l'injection et sont des isolants. La Figure 4.27 présente ces deux mesures.

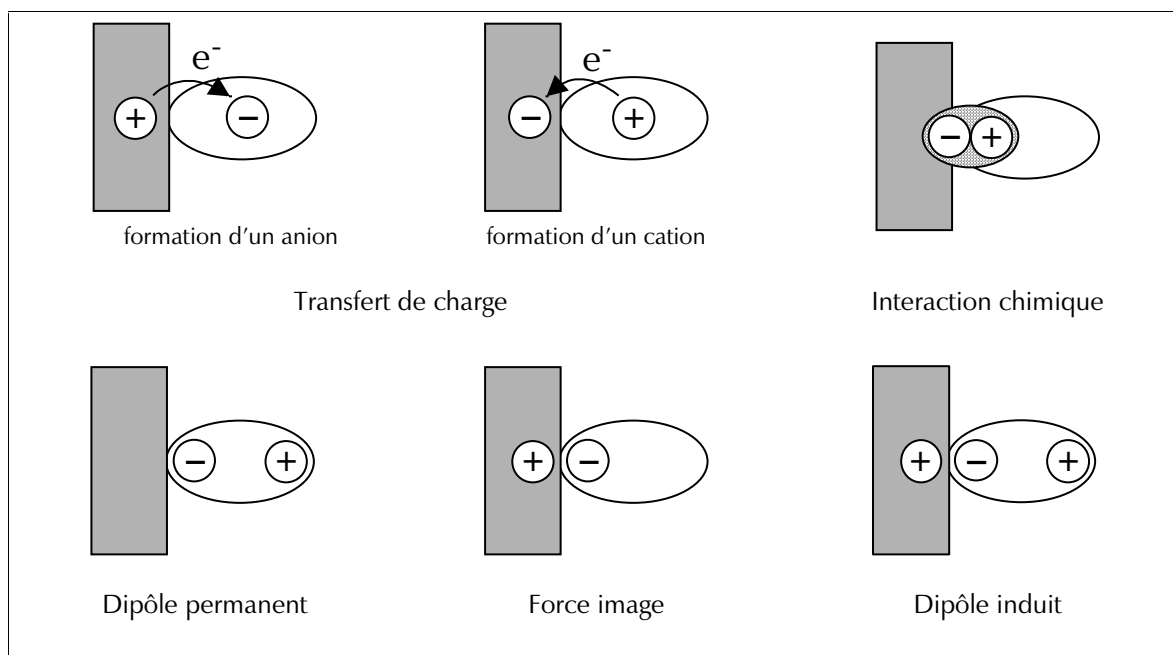


**Figure 4.27** Comparaison entre l'acide 11-(4-méthoxyphényl) undécanoïque (ABA-C<sub>10</sub>) et le fluorure de lithium.

Dans les deux cas, la variation du potentiel de surface ne provient que de l'Alq<sub>3</sub> : son dipôle et sa polarisation écrantent de plus de 0,2 eV l'effet de la modification de la surface d'une électrode « nue ». Les deux mesures présentées sur la Figure 4.27 sont de cet ordre de grandeur, donc la variation du potentiel de surface s'explique très bien par l'action de l'Alq<sub>3</sub> seul.

## IV.7 Conclusions

Les variations du potentiel de surface lors du dépôt d'une couche organique peuvent provenir de plusieurs facteurs, que la Figure 4.28 résume graphiquement. Les facteurs présentés sont ceux qui ont été postulés dans ce travail, c'est-à-dire le transfert spontané de charge, la polarisation du matériau électro-actif, les réactions chimiques ou encore l'effet de la couche dipolaire. D'autres phénomènes peuvent peut-être se produire mais ils n'ont pas été mis en évidence lors des mesures effectuées ici.



**Figure 4.28** Facteurs possibles pour l'origine de la variation du potentiel de surface.

L'ellipse symbolise une molécule du matériau électro-actif, Le rectangle gris, la surface de l'électrode.

Lorsque la variation provient du transfert spontané de charge, celle-ci peut être considérable (jusqu'à environ 1 eV), ce qui n'est pas le cas avec les 4 autres facteurs mentionnés. La variation mesurée dans ces cas ne dépasse pas les 0,6 eV en général. Et ceci même avec l' $\text{Alq}_3$  où la présence du dipôle permanent de la molécule augmente considérablement la différence mesurée.

## Chapitre V

---

# *Les dispositifs électroluminescents organiques*

---

La méthode de modification des surfaces par des monocouches auto-assemblées ayant été étudiée en détail, son effet sur le fonctionnement de dispositifs électroluminescents est le sujet de ce chapitre. Les OLED ainsi fabriquées seront comparées avec les diodes correspondantes sans modifications des électrodes et avec les méthodes courantes d'amélioration de l'injection qui sont une couche de CuPc sur l'ITO et une couche de LiF sur l'aluminium. Les deux techniques de création de monocouche, l'une à partir d'une solution et l'autre sous vide, seront exploitées pour modifier les interfaces dans ces dispositifs. Les diodes comprenant des monocouches assemblées en solution et sous vide seront présentées puis comparées.

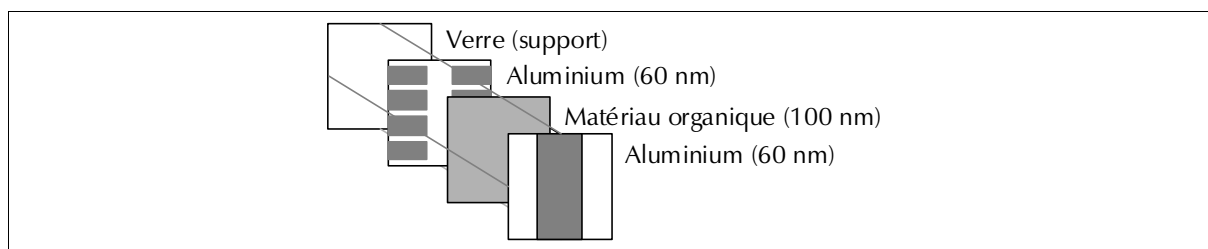
Pour les greffages en solution, des matériaux électro-actifs différents sont utilisés, ceci afin de montrer que ce type de modification de surface est une technique générale et que les effets montrés aux chapitres précédents ne se limitent pas au cas de l'Alq<sub>3</sub> sur l'aluminium et à celui de l' $\alpha$ -NPD sur l'ITO.

## V.1 Les diodes modifiées en solution

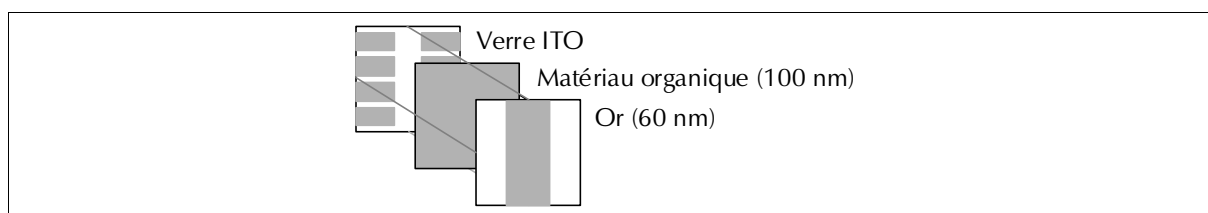
Afin de vérifier si les changements mesurés sur les électrodes nues se retrouvent sur le fonctionnement des diodes, nous avons d'abord élaboré des dispositifs, dits « electron only », constitués par un seul matériau électro-actif avec des électrodes d'aluminium et « hole only » avec des électrodes d'ITO et d'or [120].

Les dispositifs sont de conception simple afin de ne pas faire intervenir d'autres paramètres. Ils ne transportent qu'un seul type de charge et ne sont constitués que d'un matériau organique. Dans ce type de dispositif le courant à bas champ électrique est principalement limité par l'injection ; les influences observées sur les caractéristiques I(V) viennent alors principalement de la modification de la surface de l'électrode et de l'effet de cette modification sur l'interface « électrode – organique ».

Le schéma général des dispositifs « electron only » est présenté sur la Figure 5.1 et les dispositifs « hole only » sur la Figure 5.2.



**Figure 5.1** Schéma d'un dispositif « electron only ».

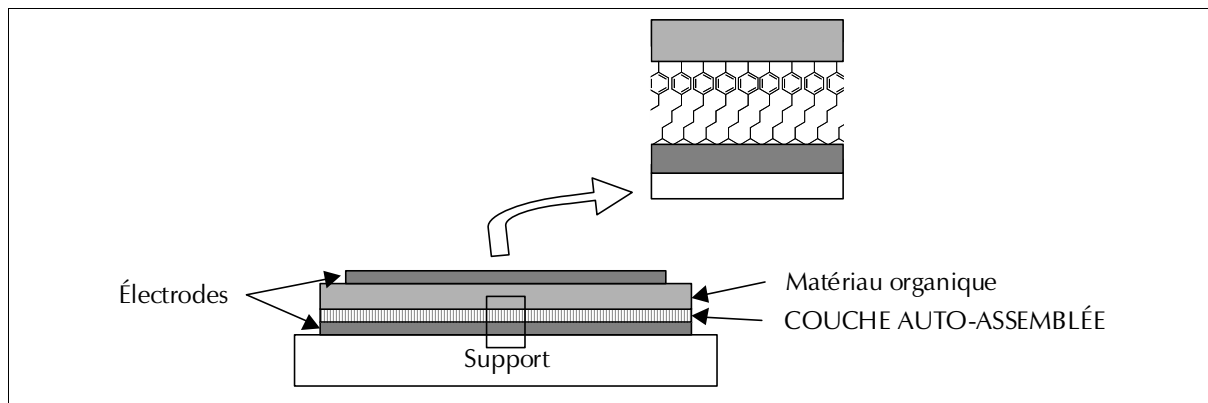


**Figure 5.2** Schéma d'un dispositif « hole only ».

Des dispositifs sans couche auto-assemblée sont également fabriqués afin de servir de référence. La Figure 5.3 présente la situation de ces dispositifs avec une monocouche auto-assemblée à une interface. Une seule des électrodes est modifiée par une couche greffée, car l'utilisation de solvants empêche la réalisation de dispositifs plus symétriques. En effet, les

[120] Kalinowski, J. "Electroluminescence in organics" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) R179-R250.

molécules électro-actives sont très solubles dans le THF, et l'auto-assemblage d'une monocouche sur les films évaporés détruirait ceux-ci.



**Figure 5.3** Schéma d'un dispositif modifié avec une monocouche auto-assemblée.

## Conditions expérimentales

Pour la modification de l'ITO :

Les électrodes sont nettoyées selon la procédure décrite dans le chapitre II.3. Ces électrodes sont ensuite greffées dans une solution de THF contenant  $10^{-4}$  M de molécules à greffer, laissées ainsi durant 24 heures, puis lavées avec du THF pur.

Pour l'aluminium :

Le support en verre est nettoyé de la même manière que l'électrode d'ITO, puis une couche d'aluminium (60 nm) est évaporée sous haut vide ( $<10^{-6}$  Torr) avec un taux de déposition compris entre 20 et 30  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le greffage se fait conformément à la procédure décrite ci-dessus pour l'ITO.

Pour les étapes suivantes la démarche est identique pour les deux électrodes.

Une monocouche organique (100 nm) de tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium ( $\text{Alq}_3$  représentée dans la Figure 5.4) pour l'ITO et de N,N'-diéthylidicarbazolyle ( $(\text{EtCz})_2$  voir Figure 5.4) pour l'aluminium est évaporée sous haut vide ( $<10^{-6}$  Torr) à un taux de déposition de 0,1  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Sur la couche organique, une contre – électrode est évaporée sous haut vide ( $<10^{-6}$  Torr) : 60 nm d'or pour les dispositifs à base d'ITO et 60 nm d'aluminium pour ceux construits sur l'aluminium. Pour l'or, le substrat est refroidi avec de l'azote liquide à une température de  $-100^\circ\text{C}$  avant l'évaporation. Pour les deux contre - électrodes, le dépôt s'effectue rapidement ( $>20$   $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La surface des diodes, définie par l'intersection des deux électrodes, est de 16  $\text{mm}^2$ .

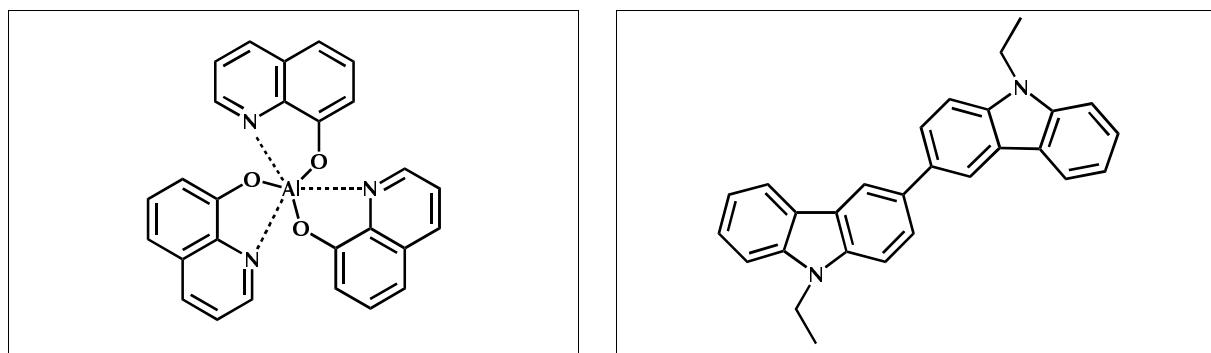
Les épaisseurs sont mesurées lors de l'évaporation par l'intermédiaire d'un moniteur d'épaisseur à quartz vibrant qui est calibré par une mesure au profilomètre Tencor Alpha-Step 500. La tension appliquée et le courant mesuré le sont grâce à une source Keithley 237. Ces caractéristiques courant – tension sont enregistrées sur un ordinateur personnel.

## Les matériaux électro-actifs

Les matériaux choisis pour l'élaboration de ces dispositifs sont présentés sur la Figure 5.4. Le tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium (ou  $\text{Alq}_3$ ) est utilisé sur les électrodes d'ITO et le N,N'-diéthylidicarbazolyle ( $\text{EtCz}_2$ ) sur les électrodes d'aluminium.

L' $\text{Alq}_3$  a déjà été largement présenté au chapitre IV.2. Ce matériau est un transporteur d'électrons et un émetteur. Son utilisation sur les électrodes d'ITO permet d'avoir une grande barrière d'injection pour les trous et ainsi de mieux voir les effets des modifications des surfaces.

Le ( $\text{EtCz}_2$ ) est quant à lui un transporteur de trous, il présente donc une grande barrière d'injection aux électrons dans les dispositifs fabriqués et peut ainsi mieux faire ressortir l'action des monocouches auto-assemblées. Ce matériau a été synthétisé dans le groupe du Dr Alain Siove à l'Institut Galilée de l'Université de Paris-Nord (XIII) à Villetaneuse.

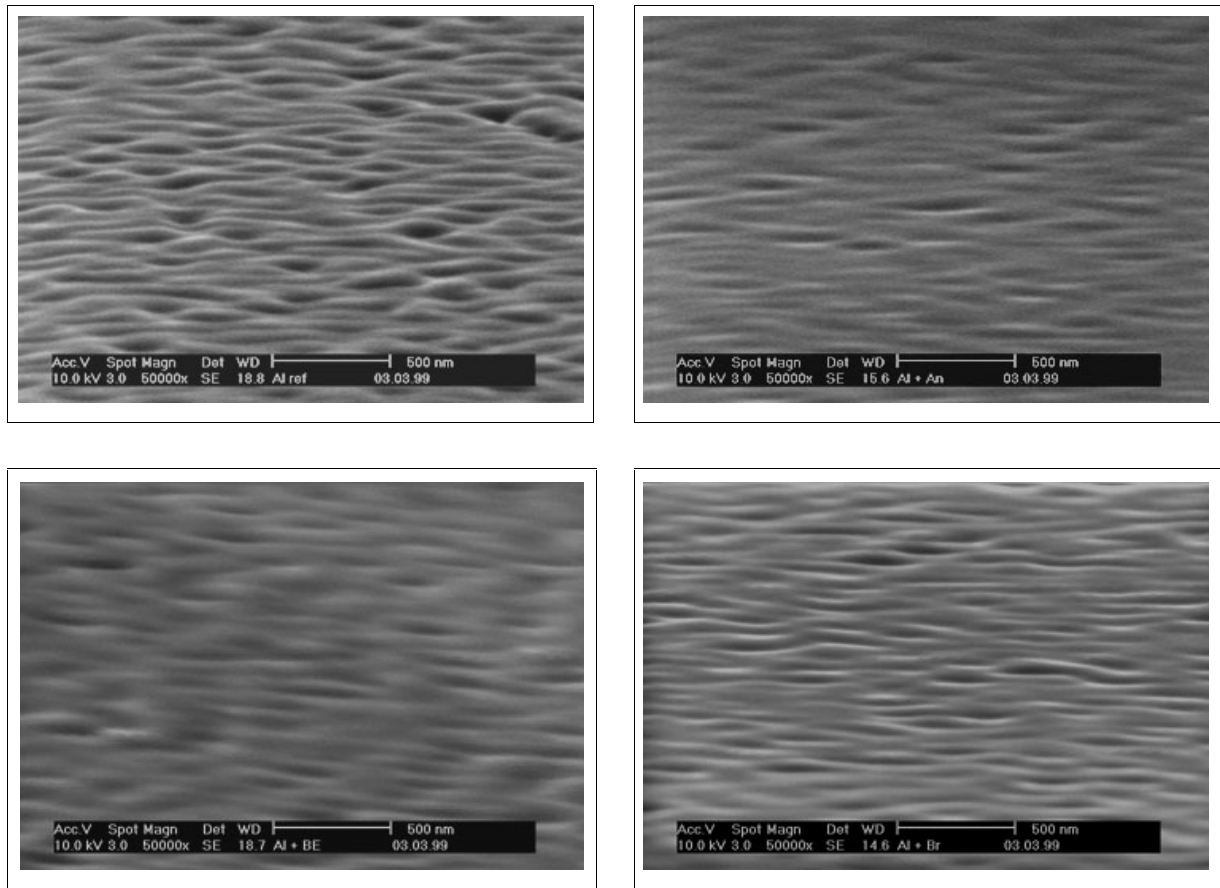


**Figure 5.4** Les matériaux électro-actifs utilisés.

A gauche : le tris-(8-hydroxyquinolate) d'aluminium ou  $\text{Alq}_3$ .

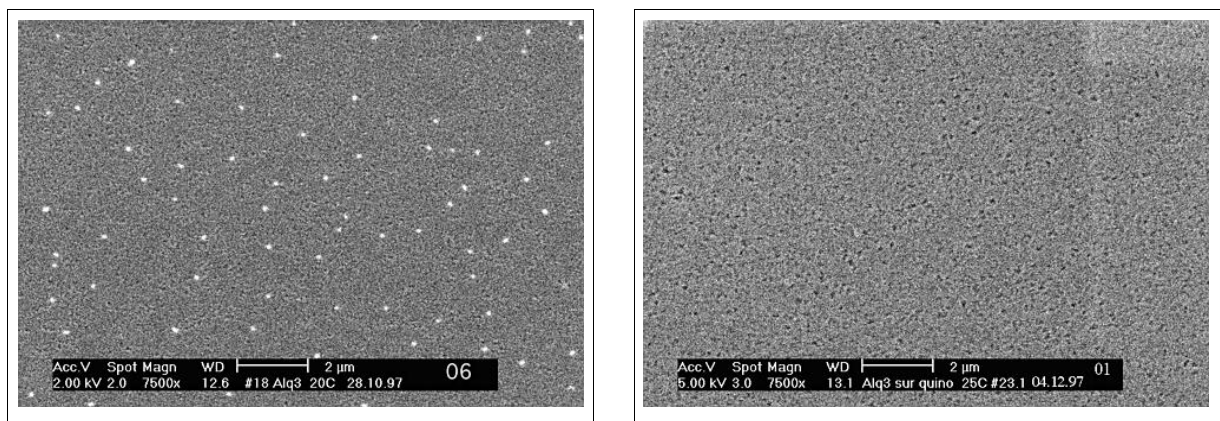
A droite : le N,N'-diéthylidicarbazolyle ou ( $\text{EtCz}_2$ ).

La présence d'une monocouche auto-assemblée a, outre son effet sur l'interface, une influence sur la morphologie de la couche organique déposée par-dessus, elle améliore la mouillabilité de celle-ci. Des images de microscopie électronique à balayage de couches de 100 nm faites à température ambiante montrent des différences d'étalement de la couche du matériau électro-actif (Figures 5.5 et 5.6). Ces images ont été réalisées par le Dr Michel Carrard.



**Figure 5.5** Images MEB des couches d'( $\text{EtCz}$ )<sub>2</sub> faites sur l'aluminium modifié ou non.

En haut à gauche : sur une électrode non modifiée.  
 En haut à droite : sur une électrode greffée avec l'ABA.  
 En bas à gauche : sur une électrode greffée avec le BA.  
 En bas à droite : sur une électrode greffée avec le BBA.



**Figure 5.6** Images MEB des couches d' $\text{Alq}_3$  faites sur l'ITO modifié ou non.

A gauche : sur une électrode non modifiée.  
 A droite : sur une électrode greffée avec le NBA.

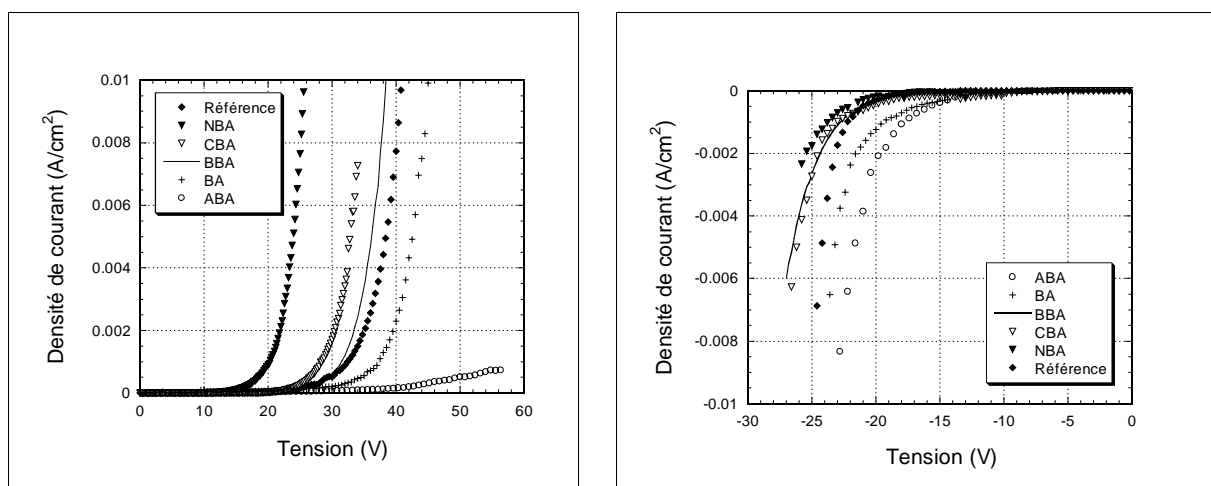
On remarque sur ces images qu'à température ambiante, la présence des monocouches auto-assemblées permet d'améliorer la morphologie des films d'( $\text{EtCz}$ )<sub>2</sub> sur l'aluminium (Figure 5.5). En

effet, on distingue très clairement que sur l'électrode non modifiée, le matériau électro-actif forme des îlots bien plus importants que sur les électrodes greffées.

A température ambiante les effets des greffages sur la morphologie des films d' $\text{Alq}_3$  sur l'ITO sont moins flagrantes, néanmoins, on distingue des taches blanches dans la couche organique faite sur l'électrode non modifiée, taches qui ne sont pas présentes sur l'électrode greffée (Figure 5.6).

## Les dispositifs avec les acides benzoïques

Les caractérisations  $I(V)$  des diodes monocouches greffées avec la famille des acides benzoïques sont présentées sur la Figure 5.7. Les valeurs négatives de la tension appliquée aux dispositifs « electron only » permettent de les distinguer facilement.



**Figure 5.7** Caractéristiques  $I(V)$  des dispositifs fabriqués avec les acides benzoïques.

A gauche : dispositifs « hole only » pour l'ITO, le matériau électroluminescent est ici l' $\text{Alq}_3$  (100 nm).

A droite : dispositifs « electron only » pour l'aluminium, le matériau électro-actif est ici l' $\text{l'EtCz}_2$  (100 nm).

Le comportement des diodes modifiées par la famille des acides benzoïques suit les variations mesurées sur le potentiel de surface. En effet, les molécules le faisant varier dans le « bon sens » (le CBA et le NBA) diminuent le seuil d'injection des diodes qui est défini dans ce travail comme la valeur de la tension appliquée lorsque la densité de courant dans la diode est de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Sur l'électrode injectrice de trous (ITO) ces deux molécules facilitent le passage des porteurs de charge et font diminuer le seuil de fonctionnement. Sur l'électrode injectrice d'électrons (aluminium), ces molécules créent une barrière supplémentaire au passage et font augmenter le seuil.



L'effet inverse est observé sur les diodes avec les molécules faisant varier dans le « mauvais sens » le potentiel de surface (par exemple avec l'ABA). Le seuil augmente avec l'électrode d'ITO et diminue avec l'électrode d'aluminium.

Une particularité est l'effet du BBA sur l'ITO. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, cette molécule possède un dipôle total très faible. Son action sur les dispositifs « hole only » est malgré tout plus importante que ne le laisse prévoir la valeur de son dipôle. Il ne faut pas oublier que les couches auto-assemblées améliorent aussi la mouillabilité de l'électrode.

Les résultats sont tous résumés dans le tableau ci-dessous, sur le Tableau 5.1.

**Tableau 5.1** Résumé des valeurs des dispositifs fabriqués avec les acides benzoïques.

Les valeurs de la différence de potentiel de surface  $\Delta W$  et du dipôle expérimental  $\mu_{\text{surface}}$  viennent des mesures présentées au chapitre II. Le seuil d'injection est défini, ici, comme la valeur de la tension lorsque la densité de courant atteint la valeur de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

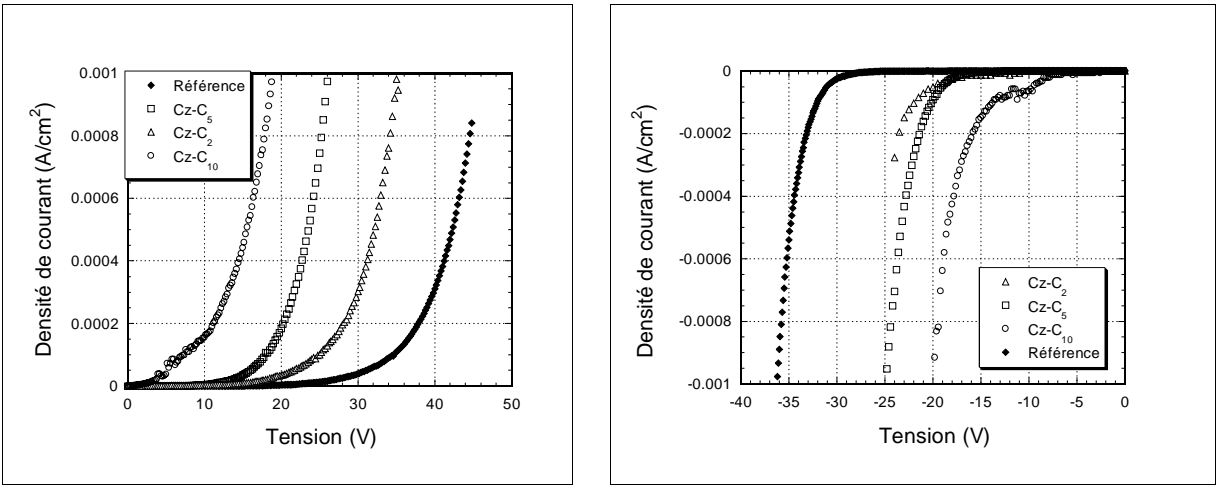
Surface	Molécules	$\Delta W\phi$ [eV]	$\mu_{\text{surface}}$ [D]	Seuil d'injection [V]
ITO	<b>ABA</b>	$-0,52 \pm 0,05$	$-3,6 \pm 0,4$	49
	<b>BA</b>	$-0,42 \pm 0,05$	$-2,6 \pm 0,2$	36
	<b>BBA</b>	$0,06 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,2$	27
	<b>CBA</b>	$0,12 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	26
	<b>NBA</b>	$0,18 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,3$	18
	<b>Référence</b>	-	-	29
Aluminium	<b>ABA</b>	$-0,02 \pm 0,05$	$-0,1 \pm 0,1$	-15
	<b>BA</b>	$0,08 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,1$	-16
	<b>BBA</b>	$0,70 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,2$	-20
	<b>CBA</b>	$0,93 \pm 0,05$	$5,8 \pm 0,5$	-21
	<b>NBA</b>	$1,12 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,2$	-22
	<b>Référence</b>	-	-	-21

## Les dispositifs avec les bicarbazoles

Les caractérisations I(V) des diodes monocouches greffées avec la famille des bicarbazoles sont présentées sur la Figure 5.8.

Les molécules de dicarbazoles ayant un dipôle dans le sens défavorable à l'injection des porteur de charge pour les deux surfaces étudiées (voir résultats de la sonde de Kelvin, chapitre II.4, Tableau 2.5), le greffage de ces molécules devrait faire augmenter le seuil d'injection des diodes. Cependant les chaînes non conjuguées servent d'espaceur moléculaire [53]. Comme les dipôles des bicarbazoles sont quasiment identiques, l'effet mis en évidence sur les caractéristiques

I(V) de la Figure 5.8 est uniquement la réduction de l'effet de la force image par la création d'une couche non conjuguée à l'interface (voir aussi Tableau 5.2).



**Figure 5.8** Caractéristiques I(V) des dispositifs fabriqués pour les espaceurs.

A gauche : dispositifs « hole only » pour l'ITO, le matériau électro-actif est l'Alq<sub>3</sub> (100 nm).  
A droite : dispositifs « electron only » pour l'aluminium, le matériau électro-actif est l' (EtCz)<sub>2</sub> (100 nm).

**Tableau 5.2** Résumé des valeurs des dispositifs fabriqués avec les dicarbazoles.

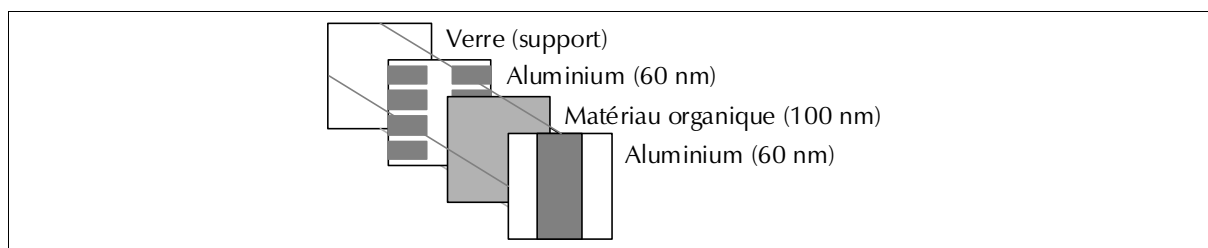
Les valeurs de la différence de potentiel de surface  $\Delta W$  et du dipôle expérimental  $\mu_{\text{surface}}$  viennent des mesures faites au chapitre II.

Surface	Molécules	$\Delta W$ [eV]	$\mu_{\text{surface}}$ [D]	Seuil d'injection [V]
ITO	Cz-C <sub>2</sub>	-0,20 ± 0,05	2,2 ± 0,3	22
	Cz-C <sub>5</sub>	-0,25 ± 0,05	1,3 ± 0,1	16
	Cz-C <sub>10</sub>	-0,34 ± 0,05	2,8 ± 0,2	6
	Référence	-	-	32
Aluminium	Cz-C <sub>2</sub>	0,26 ± 0,05	3,8 ± 0,6	-20
	Cz-C <sub>5</sub>	0,37 ± 0,05	2,8 ± 0,2	-18
	Cz-C <sub>10</sub>	0,36 ± 0,05	4,4 ± 0,4	-11
	Référence	-	-	-32

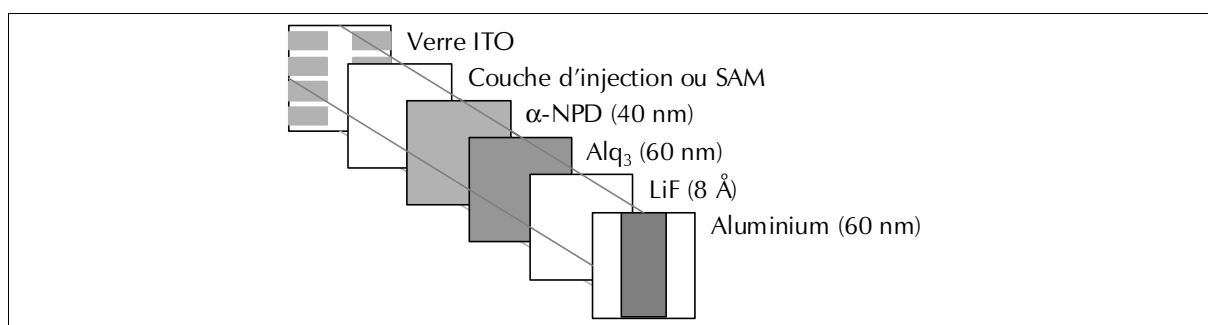
Plus la chaîne attachée est longue, plus l'effet de la force image est diminué ; et ceci quel que soit le porteur de charge à l'électrode. Avec les longueurs de chaînes utilisées, la probabilité de transfert par effet tunnel n'est pas trop diminuée. Avec des chaînes plus longues, les premiers sites conjugués seraient trop éloignés et cela bloquerait l'injection de charge.

## V.2 Les diodes modifiées sous vide

Les dispositifs fabriqués sur les électrodes d'aluminium sont, comme précédemment, de conception simple, ils ne transportent qu'un seul type de charge et ne sont constitués que d'une seule couche de matériau électro-actif. Pour étudier l'injection des trous, nous avons choisi de fabriquer des diodes électroluminescentes à double couche qui présentent un intérêt technologique plus grand. Il a déjà été montré que les seuils d'injection des diodes double couche dépendent fortement du potentiel de surface de l'ITO [121].



**Figure 5.9** Schéma d'un dispositif « electron only » pour l'aluminium.



**Figure 5.10** Schéma des diodes fabriquées. SAM pour la monocouche auto-assemblée.

L'épaisseur de dispositifs « electron only » est de 100 nm d' $\text{Alq}_3$ . Les diodes sont constituées d'une couche d' $\alpha$ -NPD de 40 nm, d'une couche d' $\text{Alq}_3$  de 60 nm et de 8 Å de LiF.

## Conditions expérimentales

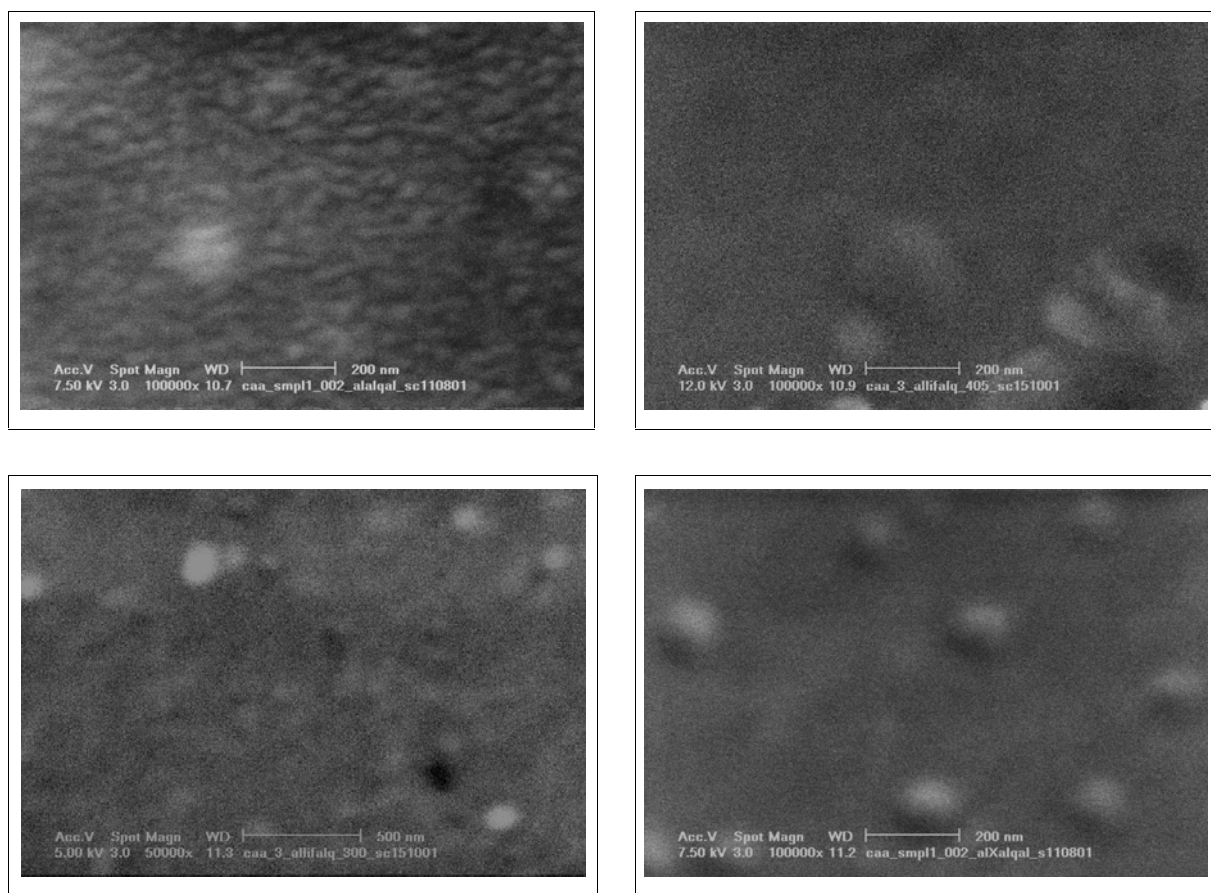
Les conditions de fabrication des dispositifs présentés ci-après sont identiques à celles décrites dans le chapitre précédent (IV.3). Les mesures d'épaisseur ainsi que l'enregistrement des caractéristiques I(V) sont faits dans les mêmes conditions que pour les diodes modifiées en solution (chapitre V.1).

[121] Nuesch, F.; Forsythe, E.W.; Le, Q.T.; Gao, Y. & Rothberg, L.J. "Importance of indium tin oxide surface acidity for charge injection into organic materials based light emitting diodes" *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 7973-7980.

## Les matériaux utilisés

Pour les électrodes d'aluminium, comme dans le chapitre IV, l' $\text{Alq}_3$  a été utilisé et sur les électrodes d'ITO, il s'agit de couches d' $\alpha$ -NPD.

Tout comme dans le cas des surfaces modifiées en solution, la présence des monocouches auto-assemblées sous vide va avoir une influence sur la morphologie des couches organiques. Des images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées par M. Michel Schär sur des couches de 100 nm fabriquées à température ambiante afin de vérifier ces effets sur la mouillabilité.

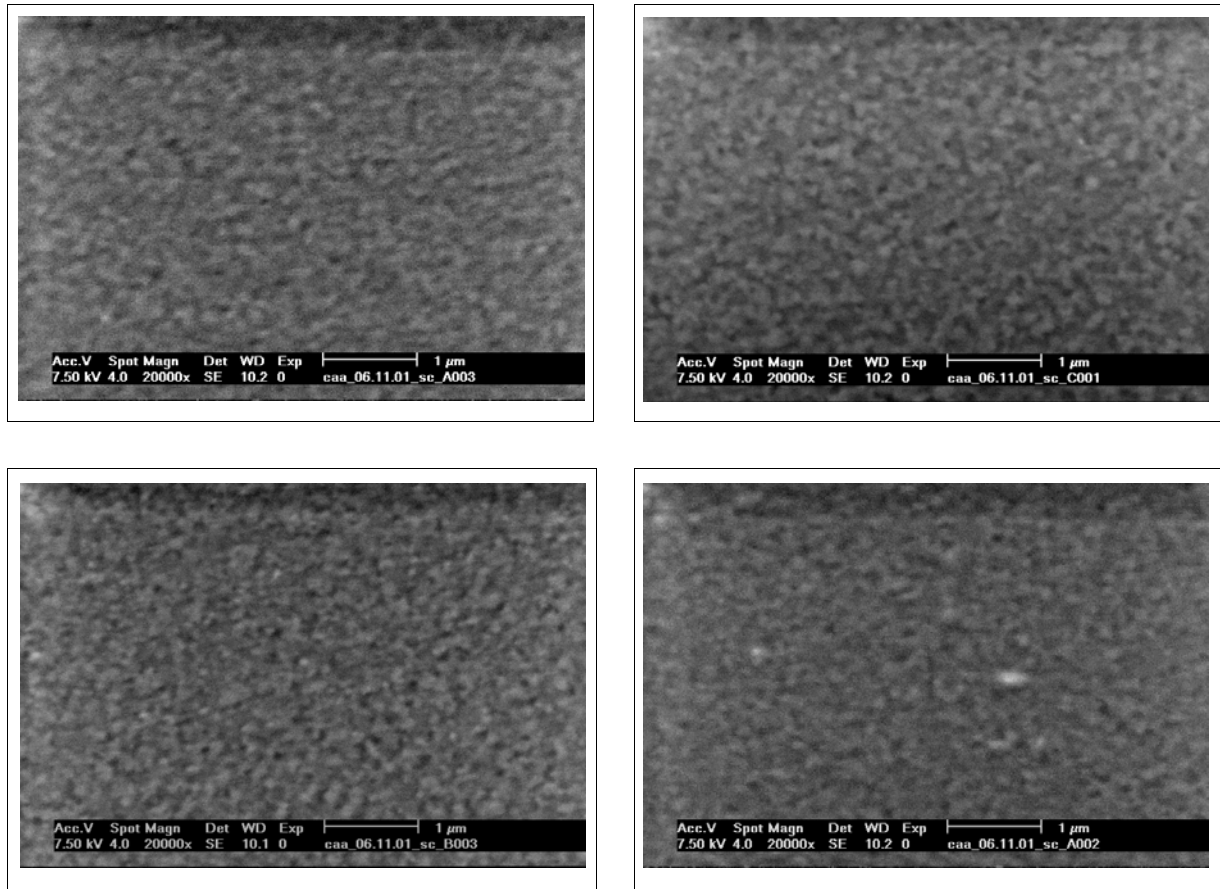


**Figure 5.11** Images MEB des couches d' $\text{Alq}_3$  faites sur l'aluminium.

En haut à gauche : sur une électrode non modifiée.  
 En haut à droite : sur une électrode modifiée avec le LiF.  
 En bas à gauche : sur une électrode modifiée avec l'ABA.  
 En bas à droite : sur une électrode modifiée avec le NBA.

Sur les électrodes d'aluminium (Figure 5.11), on distingue une nette amélioration de la morphologie de l' $\text{Alq}_3$  en présence de la monocouche auto-assemblée. Sans greffage, l' $\text{Alq}_3$  forme des îlots, qui sont absents quelle que soit la molécule adsorbée à l'interface. Par contre, il n'est pas possible de distinguer de différence dans la morphologie de l' $\alpha$ -NPD sur l'ITO avec les images

présentées ici (Figure 5.12). Il est bien connu que ce matériau croît en îlots [122], et dans les conditions présentes, c'est-à-dire à température ambiante, la modification de la surface de l'ITO ne change pas ce mode de croissance.



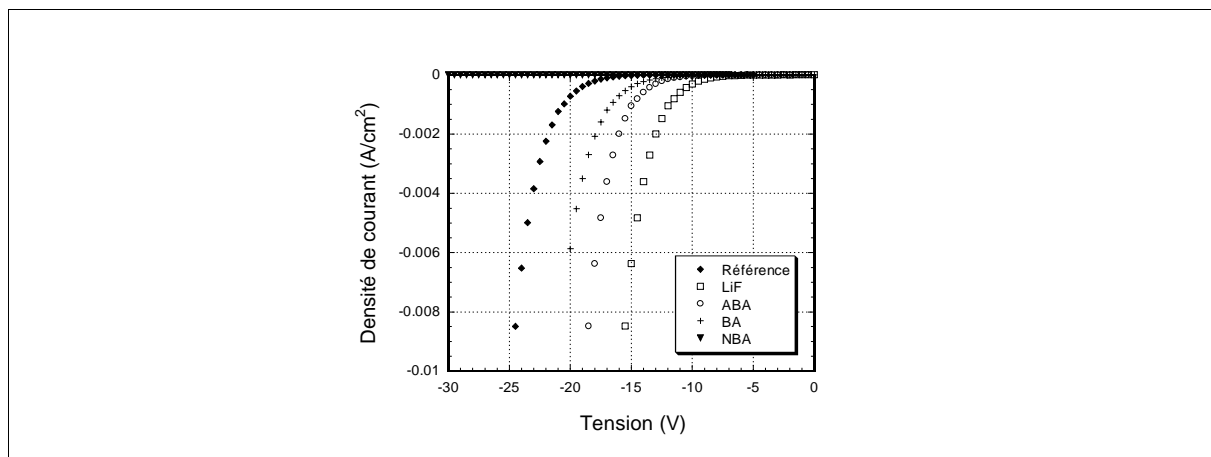
**Figure 5.12** Images MEB des couches de  $\alpha$ -NPD faites sur l'ITO.

En haut à gauche : sur une électrode non modifiée.  
 En haut à droite : sur une électrode modifiée avec le CuPc.  
 En bas à gauche : sur une électrode modifiée avec l'ABA.  
 En bas à droite : sur une électrode modifiée avec le NBA.

## Les dispositifs « electron only » avec les acides benzoïques

Comme dans le cas des diodes greffées en solution, les seuils sont abaissés lorsque le dipôle de la molécule va dans le sens désiré. Le cas extrême du greffage avec le NBA est très intéressant, il n'a pas été possible d'injecter du courant avec cette molécule à l'interface : son effet est tellement défavorable (le potentiel de surface varie de +1,34 eV) qu'il crée une barrière que même une tension de 30 V ne permet pas de passer.

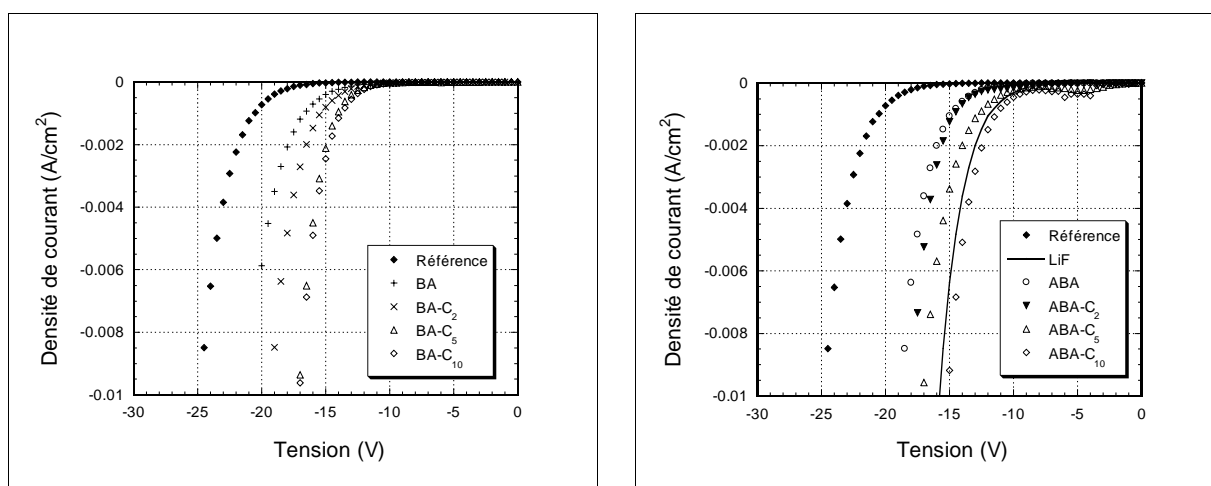
[122]Forsythe, E.W.; Abkowitz, M.A.; Gao, Y.L. & Tang, C.W. "Influence of copper phthalocyanine on the charge injection and growth modes for organic light emitting diodes" *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1869-1874.



**Figure 5.13** Caractéristiques I(V) des dispositifs « electron only » avec les acides benzoïques.

Le matériau électro-actif est ici l'Alq<sub>3</sub> (100 nm).

## Les dispositifs « electron only » avec les espaceurs



**Figure 5.14** Caractéristiques I(V) des dispositifs « electron only » avec les espaceurs.

A gauche : caractéristiques de la famille « BA », le matériau électro-actif est l'Alq<sub>3</sub> (100 nm).

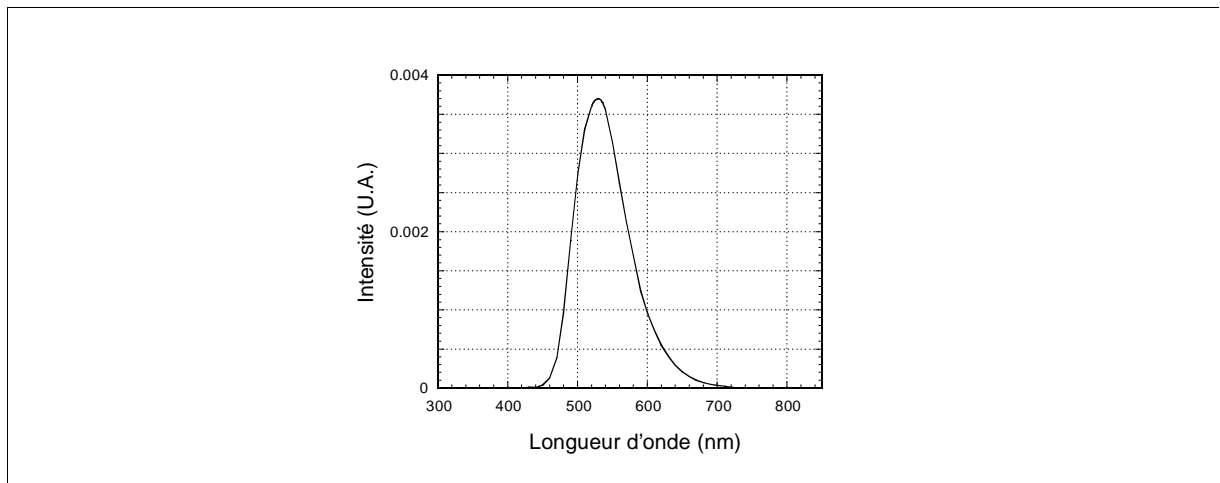
A droite : caractéristiques de la famille « ABA », le matériau électro-actif est l'Alq<sub>3</sub> (100 nm).

Les dispositifs « electron only » greffés avec la famille des espaceurs « BA » montre, comme dans le cas des espaceurs dicarbazoles, un effet de la longueur de la chaîne. Une chose à remarquer est que l'effet sur le seuil d'injection de l'espaceur BA-C<sub>5</sub> est sensiblement le même que celui du BA-C<sub>10</sub>. Il semble y avoir une saturation de l'amélioration des dispositifs avec les longues chaînes. Ce phénomène se remarque aussi avec l'ABA-C<sub>5</sub> et l'ABA-C<sub>10</sub>.

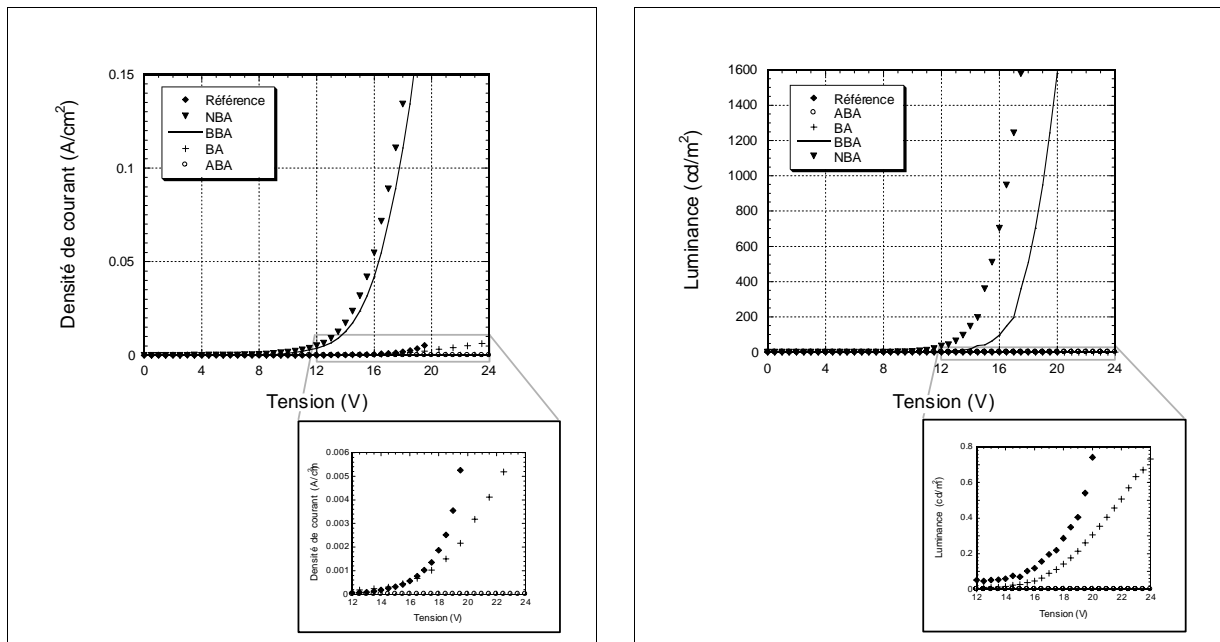
Les espaceurs de la famille « ABA » ont été synthétisés pour une application sur l'électrode d'aluminium, et effectivement, la meilleure de ces molécules, l'ABA-C<sub>10</sub>, permet d'obtenir une caractéristique I(V) meilleure qu'avec les 8 Å de fluorure de lithium fréquemment utilisés à l'interface « aluminium – organique » (Figure 5.14 droite).

## Les diodes électroluminescentes organiques avec les acides benzoïques

La structure des diodes est présentée au début de ce sous-chapitre. Le greffage va influencer le fonctionnement des dispositifs électroluminescents fabriqués, sans toutefois changer le spectre lumineux, car seule l'émission de l' $\text{Alq}_3$  en phase solide entre en considération. La Figure 5.15 présente la caractérisation de la lumière émise. Il est important de connaître celle-ci, car la perception des couleurs par l'œil humain varie en fonction de la longueur d'onde émise. Cette particularité est prise en considération dans les caractéristiques par la mesure de la luminescence.



**Figure 5.15** Spectre d'électroluminescence des diodes à base d' $\text{Alq}_3$ .



**Figure 5.16** Caractérisation des diodes greffées sous vide avec les acides benzoïques.

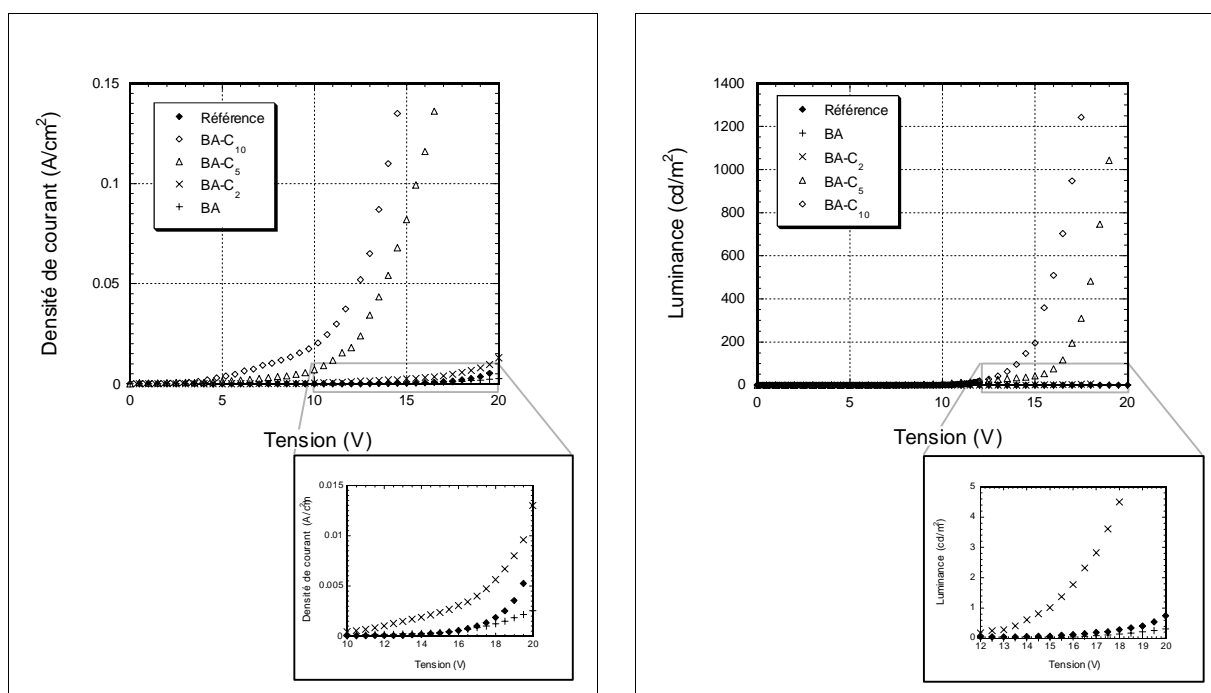
A gauche : la caractéristique  $I(V)$ , à droite : la caractéristique de la lumière émise.  
La diode est constituée de 40 nm d' $\alpha$ -NPD, de 60 nm d' $\text{Alq}_3$  et de 8 Å de LiF.

Ces diodes suivent la même tendance que les dispositifs « electron only » avec le NBA, on note une amélioration du seuil d'injection du courant autant que du seuil d'émission de lumière. Les greffages avec le BA et avec l'ABA sont, quant à eux, défavorables. Comme nous l'avons vu lors du chapitre V.I, le BBA améliore la morphologie du film organique et c'est par cet effet essentiellement que les seuils de fonctionnement des diodes sont considérablement améliorés, malgré son très faible dipôle.

## Les diodes électroluminescentes organiques avec les espaceurs « BA »

L'effet d'espaceur va favoriser le passage du courant entre une électrode et le composé organique en éloignant le matériau électro-actif du voisinage de l'interface où agit la force image. Plus précisément, la chaîne aliphatique rend inaccessible les sites où les charges dues à la force image pourraient se piéger. Cela a très bien été montré sur les dispositifs fabriqués précédemment. Il est donc important de vérifier cet effet sur des diodes électroluminescentes en fonctionnement, afin de s'assurer que cela est bien le cas aussi lorsque les deux types de porteurs de charge sont présents.

La Figure 5.17 présente les résultats obtenus sur les diodes avec le greffage des dérivés de l'acide benzoïque.



**Figure 5.17** Caractérisation des diodes greffées sous vide avec la famille « BA ».

A gauche : la caractéristique I(V).

A droite : la caractéristique de la lumière émise.

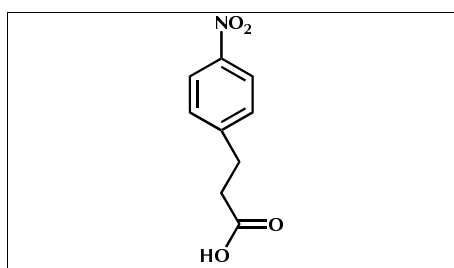
La diode est constituée de 40 nm d' $\alpha$ -NPD, de 60 nm d' $\text{Alq}_3$  et de 8 Å de LiF.



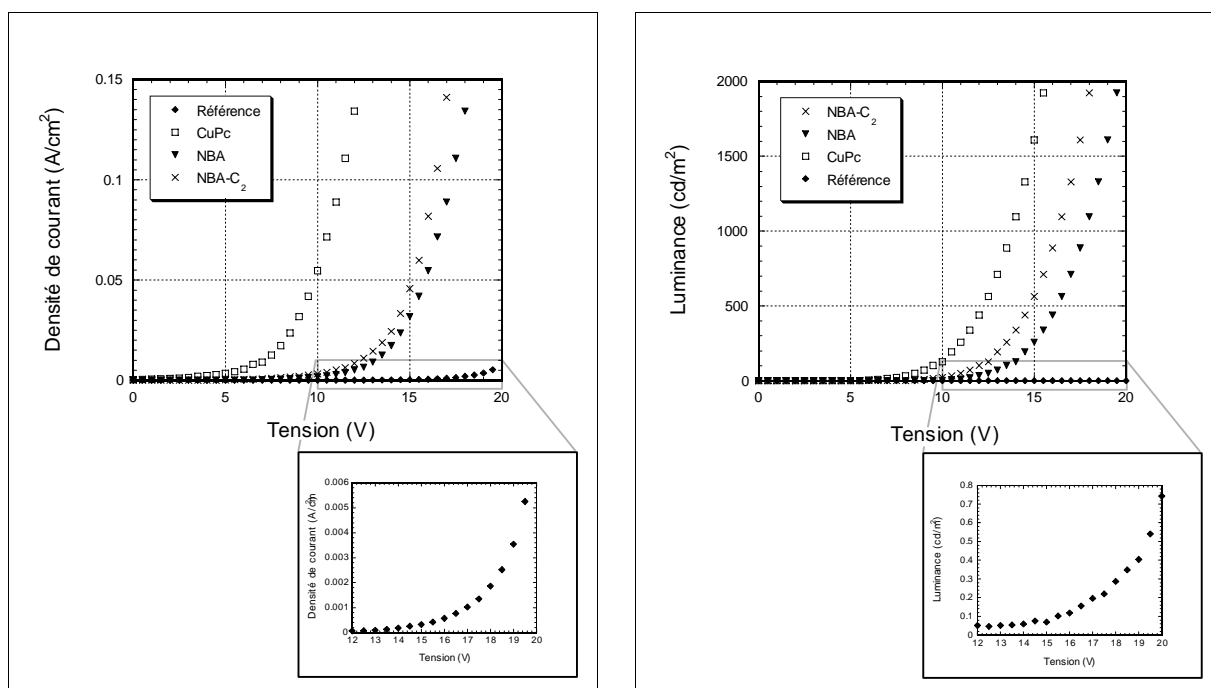
L'effet espaceur est tout aussi visible sur ces diodes que sur les dispositifs « electron only » ou « hole only ». Autant sur l'injection du courant que sur l'émission de lumière, la chaîne aliphatique permet d'avoir un abaissement du seuil et celui-ci est d'autant plus bas que la chaîne est longue. Il apparaît, tout comme dans les dispositifs « electron only », que ce phénomène se sature, le doublement de la longueur de la chaîne entre le BA-C<sub>5</sub> et le BA-C<sub>10</sub> n'offrent pas un bénéfice très grand sur la valeur des seuils.

## Les diodes électroluminescentes organiques avec la famille « NBA »

Une molécule particulière est utilisée ici pour le greffage, molécule dont il n'a pas encore été fait mention : l'acide 3-(4-nitrophényl)propionique ou NBA-C<sub>2</sub>, cet acide est le correspondant nitré de l'ABA-C<sub>2</sub> ; sa structure est donnée sur la Figure 5.18.



**Figure 5.18** Structure de l'acide 3-(4-nitrophényl)propionique ou NBA-C<sub>2</sub>.



**Figure 5.19** Caractérisation des diodes greffées sous vide avec la famille « NBA ».

A gauche : la caractéristique I(V).

A droite : la caractéristique de la lumière émise.

La diode est constituée de 40 nm d' $\alpha$ -NPD, de 60 nm d'Alq<sub>3</sub> et de 8 Å de LiF.

Malgré l'effet bénéfique des greffages, les performances de ces diodes n'égalent pas celles de la diode modifiée avec la CuPc. Le NBA permet d'améliorer considérablement les seuils comparés à une diode sans traitement de surface, et ceci est encore plus important avec l'espaceur NBA-C<sub>2</sub>. Cependant, malgré l'efficacité des greffages, une couche de 10 nm de CuPc améliore malgré tout encore plus les caractéristiques.

Pour terminer cette partie de ce chapitre, le Tableau 5.3 résume les valeurs obtenues avec les diodes modifiées sous vide.

**Tableau 5.3** Résumé des valeurs des dispositifs fabriqués avec les acides benzoïques et leurs dérivés.

Les  $\Delta W$  indiqués sont les différences de potentiel de surface obtenues avec la monocouche seule, voir chapitre III.

Surface	Molécules	$\Delta W$ [eV]	Seuil d'injection [V]
<b>ITO</b> (diodes)	<b>ABA</b>	$-0,98 \pm 0,05$	> 24
	<b>BA</b>	$-0,65 \pm 0,05$	21,5
	<b>BA-C<sub>2</sub></b>	$-0,64 \pm 0,05$	17,5
	<b>BA-C<sub>5</sub></b>	$-0,64 \pm 0,05$	9
	<b>BA-C<sub>10</sub></b>	$-0,62 \pm 0,05$	5,5
	<b>BBA</b>	$0,04 \pm 0,05$	12
	<b>NBA</b>	$1,42 \pm 0,05$	11,5
	<b>NBA-C<sub>2</sub></b>	$1,40 \pm 0,05$	11
	<b>CuPc</b>	$-0,50 \pm 0,05$	6
	<b>Référence</b>	-	19,5
<b>Aluminium</b> (electron only)	<b>ABA</b>	$-0,50 \pm 0,05$	-14,5
	<b>ABA-C<sub>2</sub></b>	$-0,46 \pm 0,05$	-14
	<b>ABA-C<sub>5</sub></b>	$-0,44 \pm 0,05$	-11,5
	<b>ABA-C<sub>10</sub></b>	$-0,38 \pm 0,05$	-10,5
	<b>BA</b>	$-0,32 \pm 0,05$	-16
	<b>BA-C<sub>2</sub></b>	$-0,30 \pm 0,05$	-14
	<b>BA-C<sub>5</sub></b>	$-0,30 \pm 0,05$	-13
	<b>BA-C<sub>10</sub></b>	$-0,28 \pm 0,05$	-13
	<b>NBA</b>	$1,34 \pm 0,05$	< -30
	<b>LiF</b>	$-1,30 \pm 0,05$	-11
	<b>Référence</b>	-	-19

## V.3 Discussion des résultats

### Les résultats avec les acides benzoïques

Le seuil de fonctionnement des diodes dépend en partie de la barrière d'injection à l'interface « électrode – organique ». C'est pourquoi regarder le seuil comme une conséquence de l'effet du greffage est important.

#### En solution

Le comportement des « electron only » en ce qui concerne l'effet de la monocouche sur la position du seuil d'injection suit l'ordre prévu, un dipôle dans le « bon sens » fait diminuer le seuil de fonctionnement du dispositif. Le second effet du greffage, l'amélioration de la mouillabilité du substrat, apporte aussi un bénéfice non négligeable dans l'abaissement du seuil. Pour les dispositifs « hole only », cet effet est moins flagrant, car déjà à température ambiante, l' $\text{Alq}_3$  mouille correctement l'ITO et le greffage n'apporte pas une grande différence dans les propriétés morphologiques des films organiques, c'est ce qui a été montré sur la Figure 5.6.

#### Sous vide

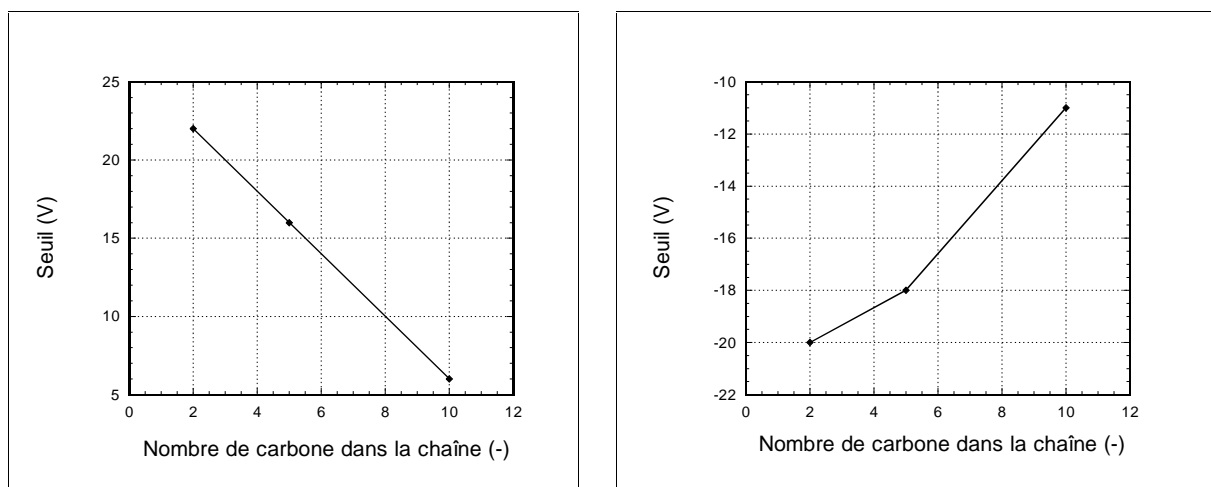
Tout comme les dispositifs greffés en solution, les électrodes d'aluminium modifiées sous vide montrent un comportement semblable. L'effet de l'amélioration de la mouillabilité n'est pas visible, bien que les images des films organiques présentées sur la Figure 5.11 montrent une nette différence dans la morphologie des couches en fonction du greffage. Cela vient sûrement du fait que l' $\text{Alq}_3$  est un excellent transporteur d'électrons. Les différences vues sur l'étalement des couches organiques ne sont pas suffisamment importantes pour limiter la qualité de l'injection d'électrons.

En ce qui concerne les diodes électroluminescentes l'effet de l'amélioration de la morphologie des films est bien visible : le greffage avec le BBA donne un seuil nettement plus bas qu'avec l'électrode d'ITO non greffée et cela même si les images MEB présentées sur la Figure 5.12 ne montraient pas de réelles différences dans l'aspect des couches organiques. Dans ce cas précis, les différences doivent se situer au niveau de l'interface et améliorer l'adhésion de l' $\alpha$ -NPD sans changer le mode de croissance des films.

## Les résultats avec les espaceurs

### En solution

En ce qui concerne les espaceurs dicarbazoles, l'effet bénéfique de la chaîne aliphatique devrait se saturer, car si l'isolant moléculaire éloigne trop les premiers sites accessibles de l'électrode, l'injection par effet tunnel en sera affectée. Donc, le seuil d'injection en fonction du nombre de carbones dans la chaîne devrait montrer un plateau. La Figure 5.20 montre cette corrélation.

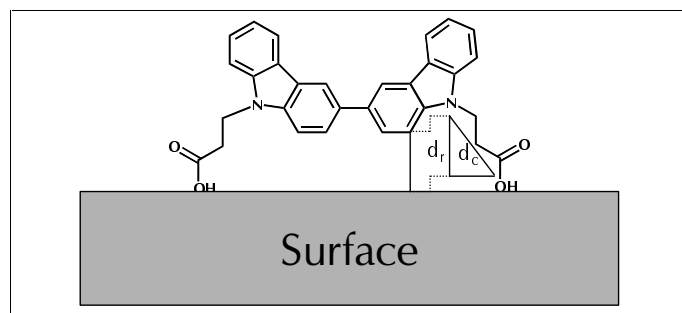


**Figure 5.20** Corrélation du seuil d'injection avec la longueur de la chaîne aliphatique des espaceurs en solution.

A gauche : pour les dispositifs « hole only ».

A droite : pour les dispositifs « electron only ».

Aucune saturation de l'effet n'est visible sur ces graphes, autant dans le cas des dispositifs « electron only » que dans le cas des « hole only ». Une explication possible à cela est la conformation que doit prendre ce type de molécule pour s'attacher à la surface (voir Figure 5.21).

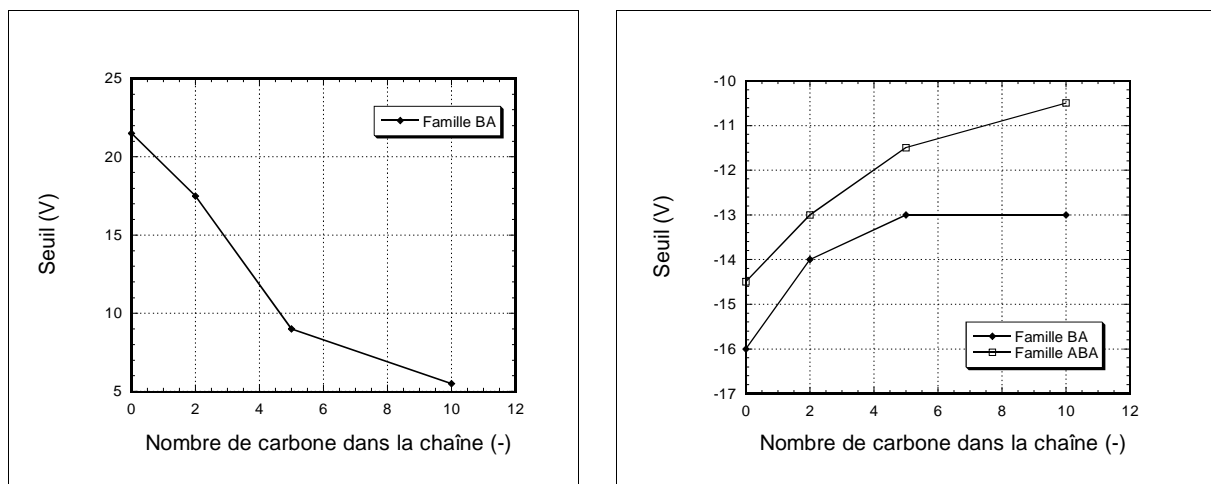


**Figure 5.21** Conformation possible des dicarbazoles lors de leur attachement sur la surface ;  $d_c$  est la longueur de la chaîne et  $d_r$  est la distance réelle entre le dicarbazole et la surface.

Cette conformation implique une forte tension sur la molécule et donc, la distance entre le matériau électroluminescent et l'électrode est plus courte que celle de la chaîne elle-même. Dès lors, pour voir une saturation de l'effet isolant, il faudrait, avec ce type de molécule avoir des chaînes beaucoup plus longues.

## Sous vide

Les greffages avec les espaceurs sous vide se sont déroulés avec des molécules autres que les bicarbazoles utilisés en solution. Ces molécules synthétisées par le Dr Lynda Si-Ahmed sont efficaces pour contrer l'effet négatif de la force image, mais posent le problème de ne pas exprimer correctement l'effet de la longueur de la chaîne à cause de la conformation de la molécule sur la surface. C'est pourquoi les espaceurs plus simples présentés dans le chapitre VI ont été les seuls utilisés. La Figure 5.22 présente l'abaissement du seuil d'injection en fonction de la longueur de la chaîne de ces molécules.



**Figure 5.22** Corrélation du seuil d'injection avec la longueur de la chaîne aliphatique des espaceurs sous vide.

A gauche : pour les diodes électroluminescentes.

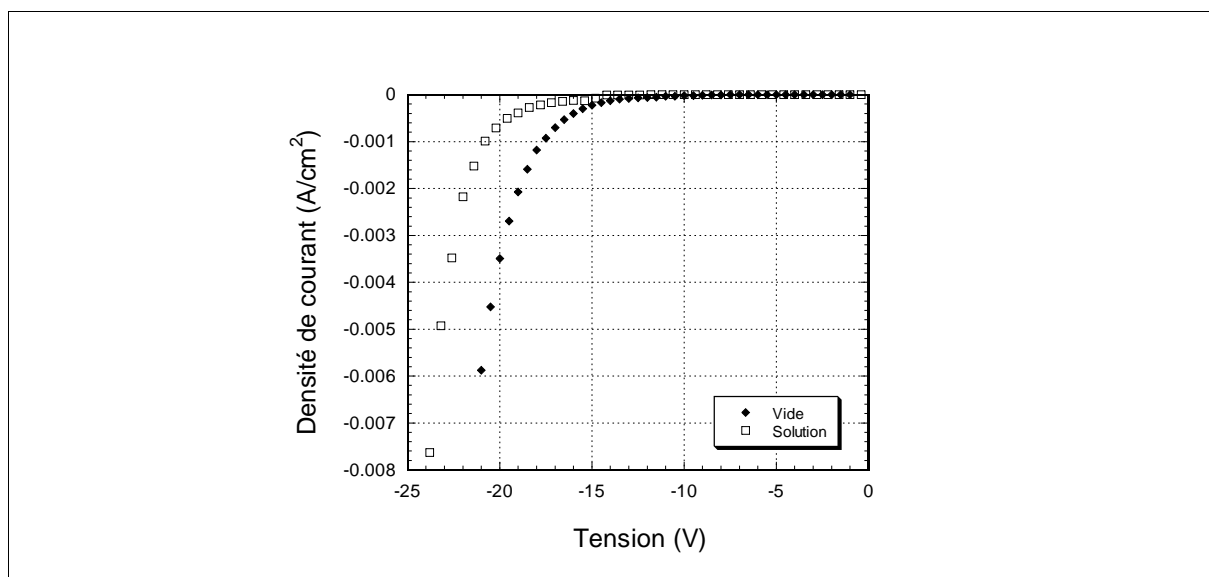
A droite : pour les dispositifs « electron only ».

Avec ces molécules « simples », l'effet de saturation est clairement visible. Autant dans le cas des greffages sur l'aluminium que des greffages sur l'ITO, l'abaissement du seuil en fonction de la longueur de la chaîne tend vers un plateau.

## Comparaison vide et solution

Les matériaux électro-actifs utilisés pour la création des dispositifs avec des électrodes modifiées en solution ou sous vide ne sont pas les mêmes. C'est pourquoi, pour pouvoir comparer ces deux types de techniques, un dispositif « electron only » particulier a été fabriqué

sous vide. Il s'agit d'une électrode d'aluminium modifiée avec le BA sur laquelle une couche de 100 nm d'(EtCz)<sub>2</sub> a été déposée sous vide. La Figure 5.23 présente la caractéristique I(V) de ce dispositif comparé à celui dont l'électrode a été modifiée en solution.



**Figure 5.23** Comparaison du greffage en solution et du greffage sous vide.

Bien que la structure de ces dispositifs soit la même, le greffage sous vide permet d'abaisser le seuil d'injection des électrons plus fortement que le greffage fait en solution. L'élimination du solvant lors de la fabrication de la monocouche sous vide donne donc des avantages considérables.

## V.4 Conclusions

Les phénomènes attachés à la présence de monocouches auto-assemblées sont nombreux et se cumulent. L'amélioration de la mouillabilité, la différence de potentiel de surface et l'effet isolant de certaines de ces molécules permettent d'abaisser le seuil d'injection des charges dans les dispositifs électro-actifs sans pour cela rendre plus long le temps de fabrication. Que ce soit sur les électrodes d'aluminium ou celles d'ITO, quand la molécule est bien choisie, il est possible d'obtenir des performances comparables aux méthodes courantes d'amélioration de l'injection des charges.

Les molécules auto-assemblées sont d'autant plus intéressantes pour améliorer les phénomènes à l'interface « électrode – organique » que leur choix peut être adapté facilement aux matériaux électro-actifs sans changer le spectre d'émission. En effet, bien que différentes monocouches aient été testées sur les diodes électroluminescentes, la longueur d'onde émise est restée la même, seuls les seuils de fonctionnement ont changé.

## *Chapitre VI*

---

### *Conclusion générale*

---

Les phénomènes à l'interface sont nombreux et sont déterminants pour la qualité du fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques. C'est pourquoi il est très important de les contrôler. La technique des monocouches auto-assemblées utilisée dans ce travail a été choisie pour la possibilité qu'elle offre de modifier les propriétés d'une surface de manière simple avec un très grand nombre de molécules. Le potentiel de surface est l'une des caractéristiques faciles à modifier avec cette méthode. Nous avons montré qu'en choisissant correctement les propriétés des molécules à greffer, il est possible de faire varier les niveaux de Fermi de l'électrode afin d'améliorer l'injection des porteurs de charge. Le dipôle des molécules greffées est le paramètre d'ajustement des niveaux énergétiques entre l'électrode et le matériau électroluminescent. Ainsi, il est possible de concevoir une diode dont les niveaux d'énergie coïncident le mieux possible. Les monocouches permettent enfin de réduire un autre phénomène défavorable à l'injection des charges : l'effet de la force image. En éloignant les premiers sites conjugués de l'interface avec des espaceurs aliphatiques, les états accepteurs induits par la force image ne peuvent pas se peupler. Cela permet d'améliorer sensiblement les performances d'une diode en diminuant le courant de retour.

Une évolution importante de la technique de greffage des électrodes a été développée lors de ce travail, il s'agit de l'auto-assemblage d'un composé à partir de la phase vapeur. En éliminant le solvant et en réduisant considérablement le temps de mise en œuvre, cette nouvelle méthode nous a permis de rendre compatible avec une application industrielle l'utilisation des couches auto-assemblées. Un autre apport très important dû au greffage sous vide est la compréhension détaillée de l'effet d'une monocouche sur le potentiel de surface. Dans ces conditions « propres », les différentes contributions au dipôle interfacial ont pu être distinguées, que ce soit le dipôle du corps de la molécule, celui du groupe d'attachement, celui dû à la déprotonation de l'acide ou encore celui dû à la présence ou non d'un solvant. De plus, il semblerait que seul le dipôle de la molécule greffée intervienne dans la variation du potentiel de surface quelle que soit la surface.

Les niveaux énergétiques de l'interface « électrode – matériau électro-actif » sont grandement influencés par la présence de la couche auto-assemblée. Le dépôt du matériau écrante l'effet de la monocouche, un dipôle induit apparaît sur les molécules organiques et diminue la variation du potentiel de surface due à la couche dipolaire. Ce dipôle induit a son origine dans la polarisation du nuage d'électrons  $\pi$  du matériau électro-actif sous l'effet du dipôle permanent des molécules greffées. Cet effet indésirable peut être grandement réduit en utilisant des espaceurs aliphatiques. Voici donc un autre avantage d'utiliser des chaînes non conjuguées à l'interface.

Les résultats obtenus dans ce travail valident l'application technologique des couches dipolaires aux électrodes des diodes électroluminescentes organiques. Cette technique a du reste donné lieu à un brevet international [123].

Il reste un inconvénient à cette technique à partir de la phase vapeur, il s'agit de la stabilité des couches dans le temps. Deux façons possibles d'y remédier seraient, pour l'une, de changer le groupe d'attachement et pour l'autre, de polymériser les monocouches sur la surface. En effet, le groupe carboxylique s'adsorbe grâce à des forces de Van der Waals, les forces ioniques ou des ponts hydrogène qui restent malgré tout faibles. Un groupe acide plus fort, comme l'acide phosphorique, se lierait plus fortement à la surface et stabiliserait plus encore la monocouche. Une autre voie à explorer serait l'utilisation de groupes d'attachement faisant des liaisons covalentes avec les surfaces utilisées, comme par exemple un siloxane sur l'ITO. La seconde manière de stabiliser les monocouches, la polymérisation, serait envisageable avec des molécules possédant en *para* une chaîne alkyle terminée par un groupe vinyle. Ce groupe photopolymérisant sous rayonnement ultraviolet et la chaîne permettant d'atteindre les groupes vinyliques des autres molécules, il serait ainsi possible de créer une monocouche polymère. Ce serait probablement une manière propre et efficace de rendre les monocouches auto-assemblées plus stables.

---

[123] Nüesch, F.; Rotzinger, F.; Si-Ahmed, L. & Zuppiroli, L. brevet international n° PCT/CH 98/00324.



# *Annexe I*

---

## *Le développement de l'isotherme de Langmuir*

---

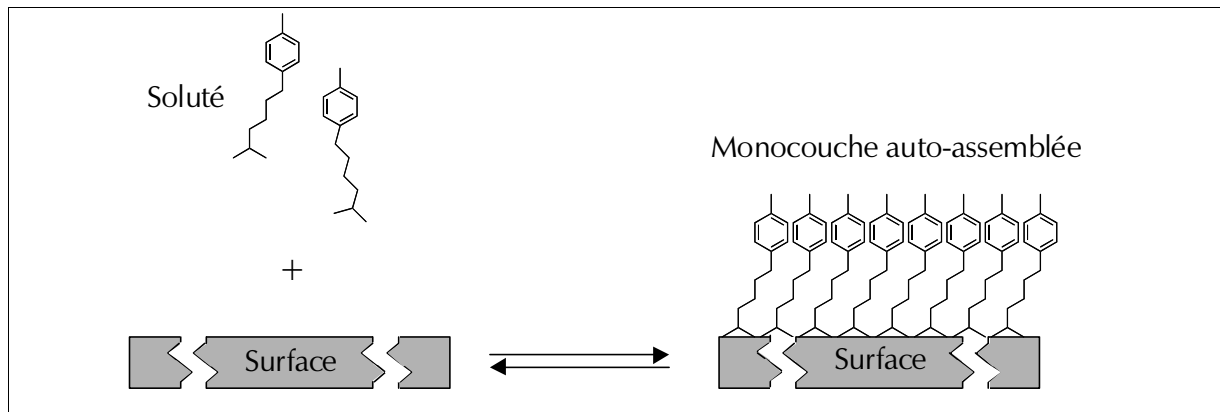
### AI.1 L'isotherme en solution

L'isotherme de Langmuir est une technique désormais classique pour l'étude de l'adsorption, technique qui permet de caractériser le taux de recouvrement maximal d'une surface ainsi que la constante d'équilibre de la réaction [123]. Ces deux grandeurs permettent de connaître la qualité de la réaction d'adsorption, c'est-à-dire si la couche formée est une monocouche et si elle est compacte.

L'isotherme de Langmuir, dans la situation que nous considérons, décrit à température constante l'équilibre thermodynamique de la réaction d'adsorption : un soluté en contact avec une surface schématisée sur la Figure AI.1 [123].

---

[123] Adamson, A.W. "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York (1990) 421-453.



**Figure A1.1** Principe de la réaction d'auto-assemblage d'une monocouche sur une surface.

Le modèle de Langmuir de cet équilibre repose sur deux hypothèses [123] :

- 1/ L'adsorption est limitée par la formation d'une seule couche monomoléculaire.
- 2/ L'interaction entre molécules voisines adsorbées à la surface est négligée.

La première hypothèse implique que la surface est subdivisée en sites et chacun d'eux peut contenir au maximum une seule molécule. On peut alors définir le taux d'occupation  $\theta$  :

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n^0} \quad (A1.1)$$

où  $\theta$  est le taux d'occupation,  $n_{ads}$  est le nombre de molécules adsorbées et  $n^0$  est le nombre de molécules adsorbées pour une monocouche complète de surface connue.

La seconde hypothèse peut être exprimée ainsi : l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta_{ads}G^0$  ne dépend pas du taux d'occupation  $\theta$ .

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \cdot \ln(K_{ads}) \neq \Delta_{ads}G^0(\theta) \quad (A1.2)$$

où  $\Delta_{ads}G^0$  est l'enthalpie libre d'adsorption,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption donne ainsi la quantité de molécules adsorbées en fonction de la concentration pour une température donnée.

Le modèle de Langmuir dérive de la considération cinétique suivante : à l'équilibre, la vitesse d'adsorption  $v_{ads}$  est la même que la vitesse de désorption  $v_{des}$  :

$$v_{ads} = k_{ads} \cdot c \cdot (1 - \theta) \quad (A1.3)$$

où  $v_{ads}$  est la vitesse d'adsorption,  $k_{ads}$  est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption,  $c$  est la concentration du soluté à l'équilibre et  $(1-\theta)$  est la fraction de sites libres à la surface.

La vitesse de désorption ne dépend que de la fraction de molécules adsorbées :

$$v_{des} = k_{des} \cdot \theta \quad (A1.4)$$

où  $v_{des}$  est la vitesse de désorption,  $k_{des}$  est la constante de vitesse de la réaction de désorption et  $\theta$  le taux d'occupation de la surface.

La condition d'équilibre thermodynamique nous donne alors :

$$k_{ads} \cdot c \cdot (1-\theta) = k_{des} \cdot \theta \quad (A1.5)$$

En définissant la constante d'équilibre  $K_{ads}$  de la réaction comme :

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_{ads} \quad (A1.6)$$

on obtient l'expression de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{1}{\theta} - 1 = \frac{1}{K_{ads} \cdot c} \quad (A1.7)$$

Cette dernière formule peut être exprimée sous une forme plus utile pour la détermination des constantes d'adsorption telles que  $n^0$  et  $K_{ads}$  :

$$\frac{c}{n_{ads}} = \frac{1}{K_{ads} \cdot n^0} + \frac{c}{n^0} \quad (A1.8)$$

où  $c$  la concentration du soluté à l'équilibre,  $n_{ads}$  est le nombre de molécules adsorbées,  $K_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et  $n^0$  est le nombre de molécules adsorbées pour une monocouche complète.

## Al.2 L'isotherme sous vide

L'adsorption d'un gaz moléculaire peut être modélisée avec un isotherme de Langmuir [124] tout comme elle l'est lorsque le greffage se fait en solution. Dans ce modèle, le nombre de sites d'adsorption occupés est directement relié au nombre de molécules atteignant la surface, dans l'hypothèse que celles-ci y restent. Si le flux de molécules est connu, le taux de recouvrement est alors relié au temps d'exposition. Il s'agit donc de déterminer l'expression temporelle de la cinétique d'adsorption selon Langmuir.

Comme il s'agit d'une adsorption selon Langmuir, on a une cinétique d'adsorption de la forme suivante [125] :

$$\frac{d\theta}{dt} = [k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \theta)] - [k_{des} \cdot \theta] \quad (Al.9)$$

où  $\theta$  le taux d'occupation de la surface,  $t$  est le temps,  $k_{ads}$  est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption,  $p$  est la pression partielle du composé et  $k_{des}$  est la constante de vitesse de la réaction de désorption.

La résolution de cette expression définit l'évolution temporelle du taux de recouvrement. En posant la condition initiale qu'à  $t=0$  le taux de recouvrement est nul, on obtient :

$$\theta(t) = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{ads} \cdot p + k_{des}} \left( 1 - e^{-(k_{ads} \cdot p + k_{des})t} \right) \quad (Al.10)$$

Comme  $k_{des} \ll k_{ads} \cdot p$ , on obtient la forme usuelle de la cinétique de Langmuir pour le taux de recouvrement :

$$\theta(t) = 1 - \left( e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (Al.11)$$

où  $t$  est le temps et  $\tau$  un temps spécifique.

---

[124] Wetterer, S.M.; Lavrich, D.J.; Cummings, T.; Bernasek, S.L. & Scoles, G. "Energetic and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au(111)" *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9266-9275.

[125] Eberhardt, A.; Fenter, P. & Eisenberger, P. "Growth kinetics in self-assembling monolayers: a unique adsorption mechanism" *Surf. Sci.* 397 (1998) L285-L290.

## Annexe II

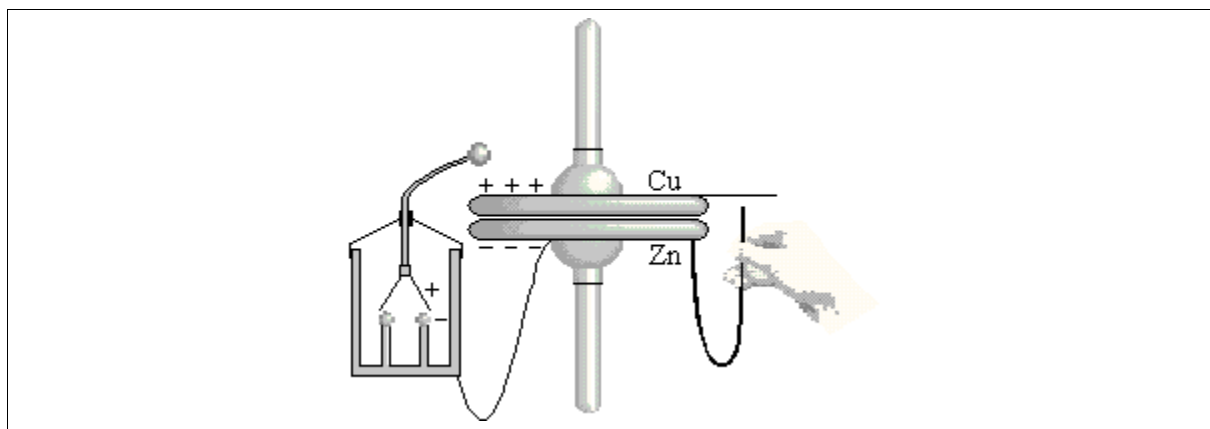
---

### *La sonde de Kelvin*

---

#### All.1 « Historique »

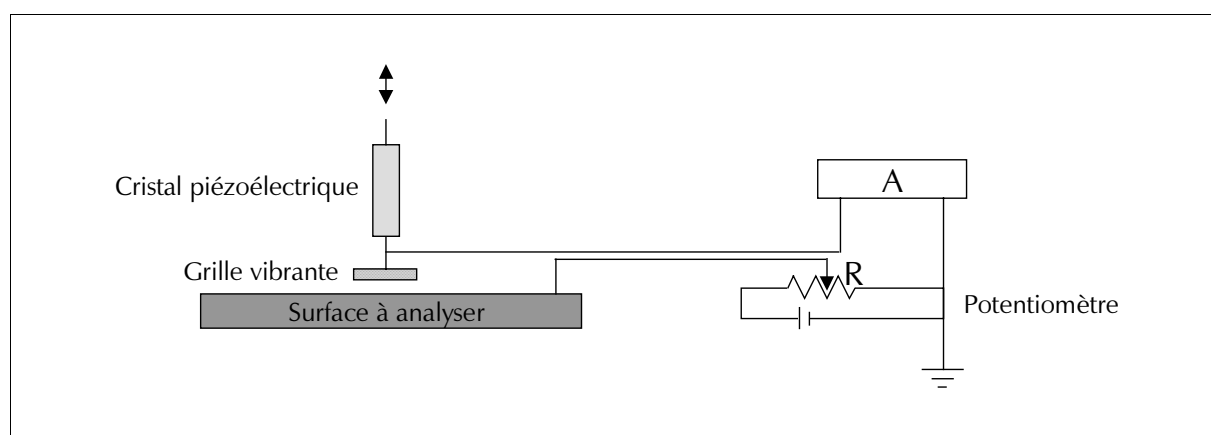
Cette technique fut pour la première fois utilisée en 1861 par W. Thompson qui devint par la suite Lord Kelvin.



**Figure All.1** Schéma de l'appareillage utilisé par Lord Kelvin.

## All.2 Principe

La sonde de Kelvin mesure la variation locale du niveau du vide à une interface que l'on appellera ici potentiel de surface pour simplifier l'écriture [126]. Dans le cas d'un matériau conducteur, cette méthode, non destructive, donne une mesure relative du travail de sortie des électrons qui est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la surface et l'emmener à l'infini avec une énergie cinétique nulle [127]. L'électron devant passer à travers l'interface, son énergie est grandement influencée par les caractéristiques électriques et morphologiques de celle-ci [128]. Dès lors, une mesure électrostatique est un indicateur extrêmement sensible des conditions de surface en étant affectée par les couches adsorbées ou évaporées se trouvant sur son trajet.



**Figure All.2** Schéma de principe de la sonde de Kelvin.

La grille vibrante est l'électrode de référence (généralement en or). L'échantillon est placé au plus près de l'électrode de référence afin de créer un condensateur plan de capacité variant avec le temps, voir le texte ci-dessous pour plus d'explications.

La Figure All.2 représente schématiquement une sonde de Kelvin : on crée un condensateur plan en approchant une grille vibrante (l'électrode de référence) d'une électrode immobile constituée du matériau dont on cherche à obtenir le travail de sortie [129]. Les distances typiques entre les électrodes sont de l'ordre du millimètre.

Les deux électrodes sont alors mises en contact électrique par un circuit extérieur. Leurs niveaux de Fermi s'équilibrent et les électrodes se chargent (Figure All.3 ci-dessous centre), créant un potentiel ( $V_c$ ) entre les deux plaques. Ce potentiel est égal à la différence de travail d'extraction des deux électrodes. L'application d'un potentiel externe ( $V_b$ ) de même valeur que  $V_c$  mais de signe opposé (Figure All.3 droite) permet d'obtenir un courant de sortie nul. La différence de

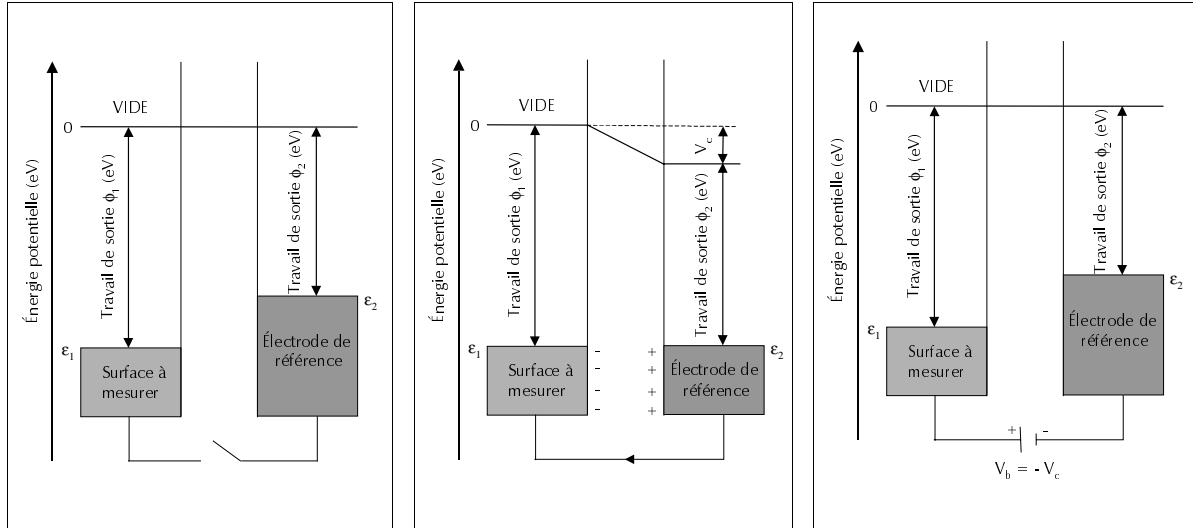
[126] Tunbridge, P. "Lord Kelvin: his influence on electrical measurements and units", London Peregrinus Cop., London (1992).

[127] Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1995) 366-367.

[128] Baikie, I.D. "An introduction to the Kelvin Probe", Pobret Gordon University (1996).

[129] Holzl, J.; Wagner, H. & Schulte, F.K. "Solid Surface Physics" Springer-Verlag, Heidelberg (1979).

travail de sortie entre les deux surfaces est alors simplement donnée par  $V_b$ . La mesure directe du potentiel  $V_c$  ne permet pas de bien déterminer les potentiels de surface. C'est pourquoi l'utilisation d'une électrode vibrante est indispensable pour la mesure. Par la vibration de l'électrode de référence, on crée un condensateur à capacité variable.



**Figure AII.3** Évolution des niveaux au cours de la mesure à la sonde de Kelvin.

Les notations sont :  $\varepsilon$  pour les niveaux de Fermi,  $\phi$  pour les travaux de sortie. Les indices 1 et 2 correspondent aux différentes électrodes,  $V_c$  est le potentiel créé lors de la mise en contact des deux électrodes et  $V_b$  est le potentiel externe appliqué.

A gauche : les niveaux énergétiques des deux électrodes non reliées.

Au centre : polarisation des deux électrodes lors de leur branchement.

A droite : situation lors de l'application d'un potentiel externe ( $V_b$ ) équilibrant le potentiel  $V_c$ .

La capacité  $C$  du condensateur s'exprime alors comme :

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad (AII.1)$$

où  $C$  est la capacité,  $Q$  la charge,  $V$  le potentiel,  $\varepsilon$  la permittivité du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $A$  est la surface du condensateur et  $d$  la distance entre les deux plans du condensateur.

Lorsque l'électrode de référence vibre, la distance  $d$  varie. Si  $d$  diminue, la capacité  $C$  augmente. Comme le potentiel créé ne dépend que des niveaux de Fermi des matériaux des électrodes, celui-ci reste constant. La charge  $Q$  doit ainsi augmenter. Inversement quand  $d$  augmente lors de la vibration, la charge diminue. Un courant alternatif est créé, qui donne accès à une mesure dynamique du travail de sortie.





## Annexe III

---

### Exemple de calcul d'incertitude

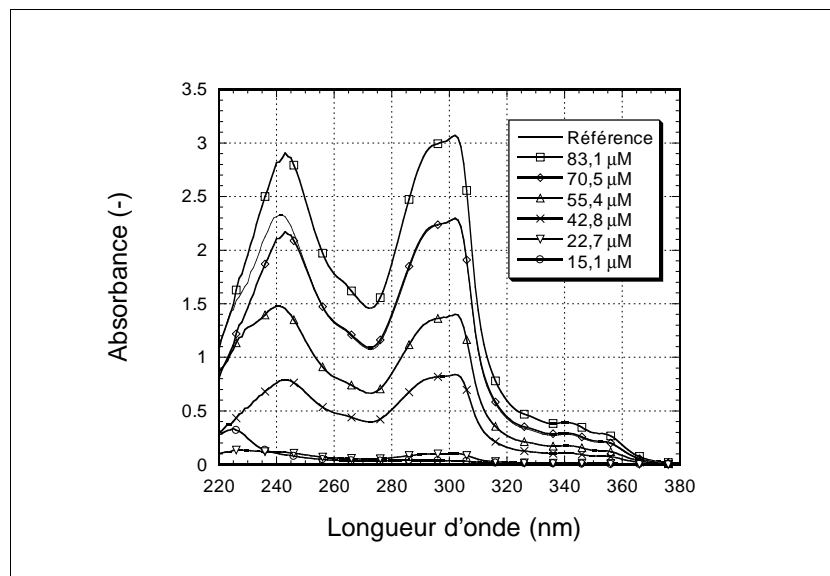
---

Les incertitudes calculées sur les isothermes de Langmuir proviennent des régressions linéaires obtenues sur les mesures UV-visible faites à partir des solutions de greffage.

L'exemple suivant est le greffage du Cz-C<sub>2</sub> sur une poudre d'aluminium. Le greffage s'est déroulé conformément à la procédure décrite au paragraphe II.2. Les spectres UV-visibles obtenus sont présentés sur la Figure AIII.1. En prenant la valeur au maximum d'absorbance 303 nm, on peut connaître la concentration résiduelle grâce à la loi de Beer-Lambert (équation AIII.1). Le coefficient décadique d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{mol}}$  est de 60'334 [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>], il est obtenu grâce à une solution de référence.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon_{\text{mol}} \cdot d \cdot c \quad (\text{AIII.1})$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I$  celle qui est transmise après le passage à travers l'échantillon,  $A$  est le coefficient d'absorbance de la solution,  $\epsilon_{\text{mol}}$  est le coefficient d'extinction molaire,  $d$  est la longueur du chemin optique (généralement 1 cm) et  $c$  est la concentration.



**Figure AIII.1** Spectres UV-visible obtenus dans le THF.

Les concentrations indiquées sont les concentrations initiales, c'est-à-dire avant l'adsorption.

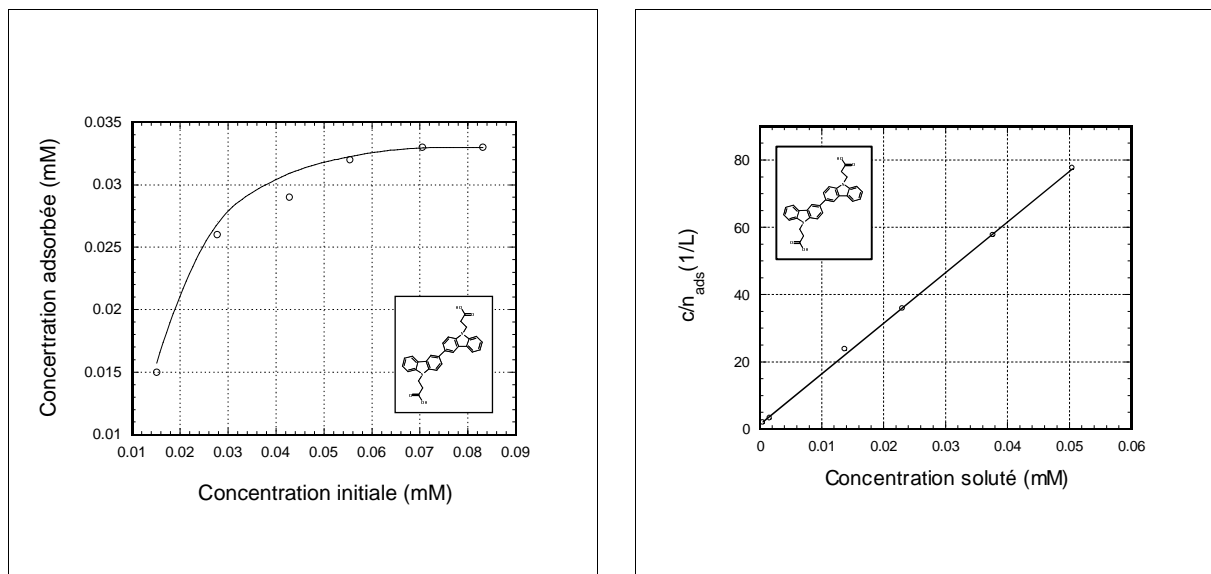
Il est maintenant possible de calculer les grandeurs figurant dans l'isotherme de Langmuir : celles-ci figurent dans le Tableau AIII.1.

**Tableau AIII.1** Calcul des concentrations.

Ces valeurs sont pour 100 mg de poudre d'aluminium d'une surface spécifique de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume des solutions est de 20 ml.

Absorbance [-]	$c [10^{-4} \cdot \text{mM}]$	$c_{\text{initiale}} [10^{-2} \cdot \text{mM}]$	$c_{\text{ads}} [10^{-2} \cdot \text{mM}]$	$n_{\text{ads}} [10^{-4} \cdot \text{mol}]$	$c/n_{\text{ads}} [\text{L}^{-1}]$
<b>0,0336</b>	5,58	1,51	1,46	2,91	1,92
<b>0,1018</b>	16,9	2,77	2,60	5,20	3,24
<b>0,8324</b>	138	4,28	2,90	5,80	23,77
<b>1,3950</b>	231	5,54	3,23	6,46	35,81
<b>2,2774</b>	377	7,05	3,28	6,55	57,60
<b>3,0472</b>	505	8,31	3,26	6,52	77,47
<b>Référence</b>					
<b>2,2790</b>	0,378	0,00378	-	-	-

Avec ces calculs, il est possible maintenant de tracer la forme affine de l'isotherme de Langmuir (voir annexe I). La Figure AIII.2 droite présente cette régression linéaire. A partir de ces données, il est maintenant possible de calculer l'incertitude sur la mesure par la méthode des moindres carrés.



**Figure AIII.2** Isotherme de Langmuir du Cz-C<sub>2</sub> sur l'aluminium.

A gauche : évolution de la concentration adsorbée en fonction de la concentration initiale.  
A droite : forme affine de l'isotherme de Langmuir.

La droite de régression obtenue a comme équation :  $y = 14450 x + 1,34$ . Comme dans le modèle de Langmuir, elle est donnée par :

$$\frac{c}{n_{ads}} = \frac{1}{K_{ads} \cdot n^0} + \frac{c}{n^0} \quad (AIII.2)$$

où  $c$  la concentration du soluté à l'équilibre,  $n_{ads}$  est le nombre de molécules adsorbées,  $K_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et  $n^0$  est le nombre de molécules adsorbées pour une monocouche complète.

On obtient ainsi :  $n^0 = 0,6 \cdot 10^{18}$  moléc./m<sup>2</sup> et  $K_{ads} = 10'700$  mole<sup>-1</sup>, en sachant que 100 mg de poudre d'aluminium de 7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> ont été utilisés pour adsorber la molécule, le détail du calcul est présenté dans le Tableau AIII.2.

Par la méthode statistique, on obtient une incertitude sur la pente de 79 (donc 4%) et une incertitude de 1,65 (119%) pour l'ordonnée à l'origine. Comme  $n^0$  et  $K_{ads}$  sont donnés par :

$$n^0 = f(\text{pente}) = f(a) = \frac{1}{a} \quad (AIII.3)$$

$$K_{ads} = f(\text{ordonnée}, n^0) = f(b, n^0) = \frac{1}{(b \cdot n^0)} \quad (AIII.4)$$

On a donc une relation du genre :

$$G = f(x, y) \quad (AIII.5)$$

Les incertitudes de  $n^0$  et de  $K_{ads}$  sont données par :

$$\Delta G = \left| \frac{\delta f}{\delta x} \cdot \Delta x \right| + \left| \frac{\delta f}{\delta y} \cdot \Delta y \right| \quad (AIII.6)$$

Au final, cela donne une incertitude sur  $n^0$  et  $K_{ads}$  de :

$$n^0 = f(a) \rightarrow \Delta n^0 = \left| \frac{\delta(n^0)}{\delta(a)} \cdot \Delta(a) \right| = \left| -\frac{1}{a^2} \cdot \Delta(a) \right| \quad (AIII.7)$$

$$K_{ads} = f(b, n^0) \rightarrow \Delta K_{ads} = \left| \frac{\delta(K_{ads})}{\delta(b)} \cdot \Delta b \right| + \left| \frac{\delta(K_{ads})}{\delta(n^0)} \cdot \Delta n^0 \right| \quad (AIII.8)$$

$$\Delta K_{ads} = \left| \left( -\frac{1}{b^2 \cdot n^0} \cdot \Delta b \right) \right| + \left| \left( -\frac{1}{b \cdot (n^0)^2} \cdot \Delta n^0 \right) \right|$$

**Tableau AIII.2** Résultats des isothermes de Langmuir.

	a [M]	$n^0$ [mol/0,1g]	$n^0$ [mol/g]	$n^0$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$n^0$ [moléc./m <sup>2</sup> ]	b [1/L]	$K_{ads}$ [mole <sup>-1</sup> ]
Valeur	14450	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	<b><math>6,0 \cdot 10^{17}</math></b>	1,34	<b>10'700</b>
Incertitude	79	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	<b><math>1,6 \cdot 10^{17}</math></b>	1,65	<b>13'300</b>

$$n^0 = 0,6 \pm 0,2 \cdot 10^{18} \text{ moléc./m}^2 \text{ et } K_{ads} = 10'700 \pm 13'300 \text{ mole}^{-1}$$

Il est à noter que la linéarisation des formules d'erreur utilisée ici n'est pas adaptée à toutes les mesures, par exemple dans le cas présenté ici, cette façon de faire donne des valeurs négatives possibles à une grandeur qui est toujours positive. Ce cas ne se produit heureusement que peu fréquemment dans les calculs effectués.

## *Annexe IV*

---

### *Caractérisations chimiques des produits*

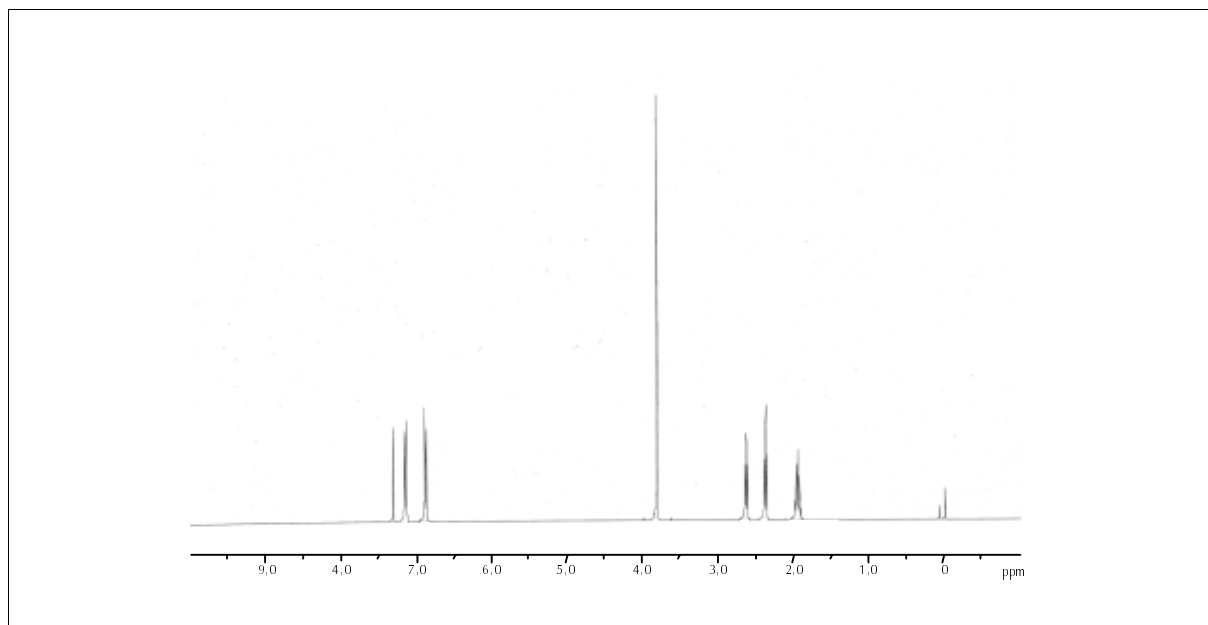
---

Les dérivés de l'acide anisic dont les synthèses sont présentées au chapitre IV ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), par spectroscopie de masse à ionisation (ESI-MS), par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les spectres obtenus, ainsi que le facteur de rétention lors d'une chromatographie liquide sur couche mince ( $R_f$ ), sont donnés dans les sections suivantes.

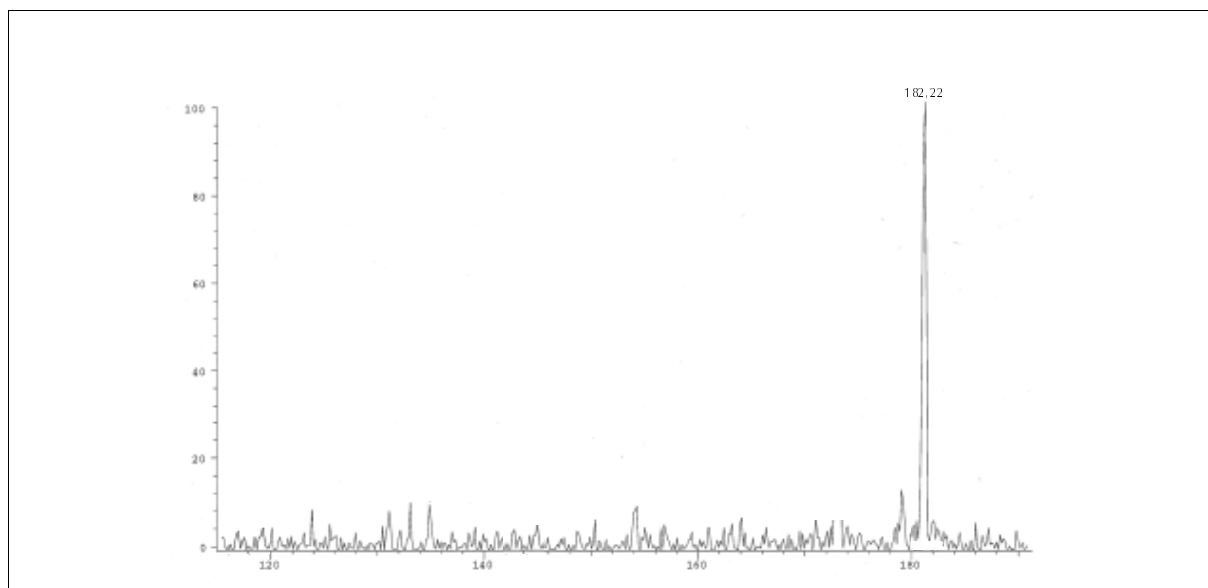
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont obtenus dans le  $\text{CDCl}_3$  avec un appareil Bruker AC 400 à une fréquence de 400 MHz, les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS. Les spectres HPLC sont obtenus avec un appareil Waters équipé d'une colonne inverse  $\text{C}_{18}$  et mesurés à 218 nm pour la détection. L'éluant est un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}$  – eau dont le gradient varie. Les spectres DSC sont obtenus sur un appareil Mettler Toledo, ils ont été faits par M. Philippe Bugnon.

## AIV.1 l'acide 3-(4-méthoxyphényl)propionique (ABA-C<sub>2</sub>)

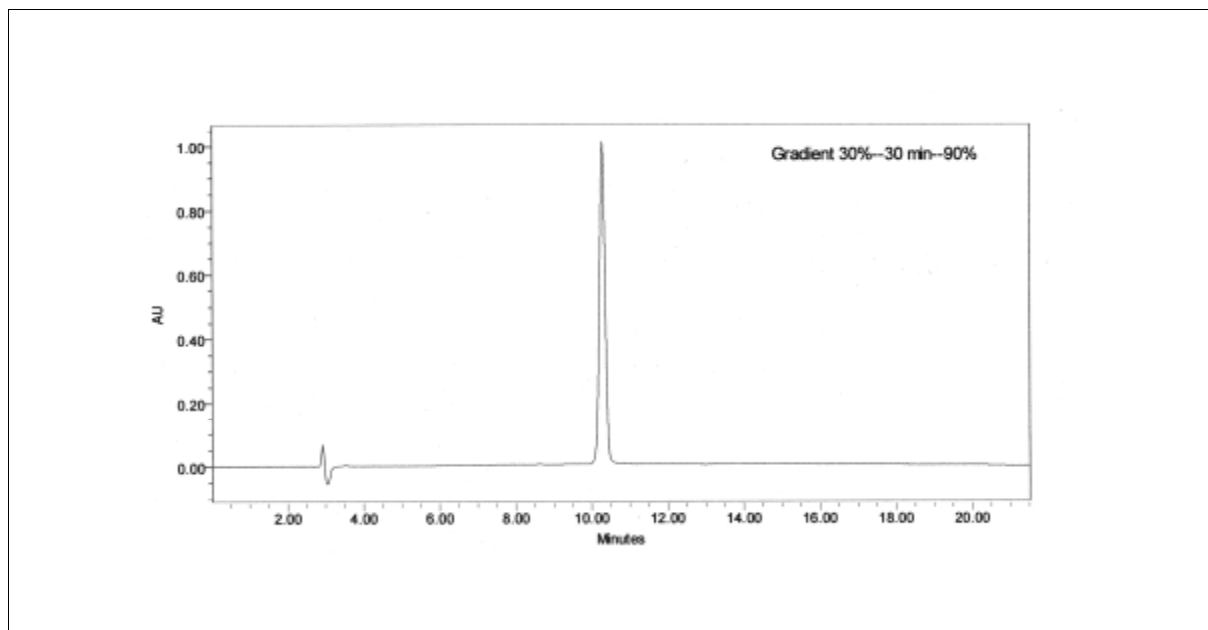
Les caractérisations chimiques de ce premier dérivé de l'acide anisic sont données de la Figure AIV.1 à la Figure AIV.4. Le R<sub>f</sub> de cet acide est de 0,94 avec un éluant eau – CH<sub>3</sub>CN 1 : 1.



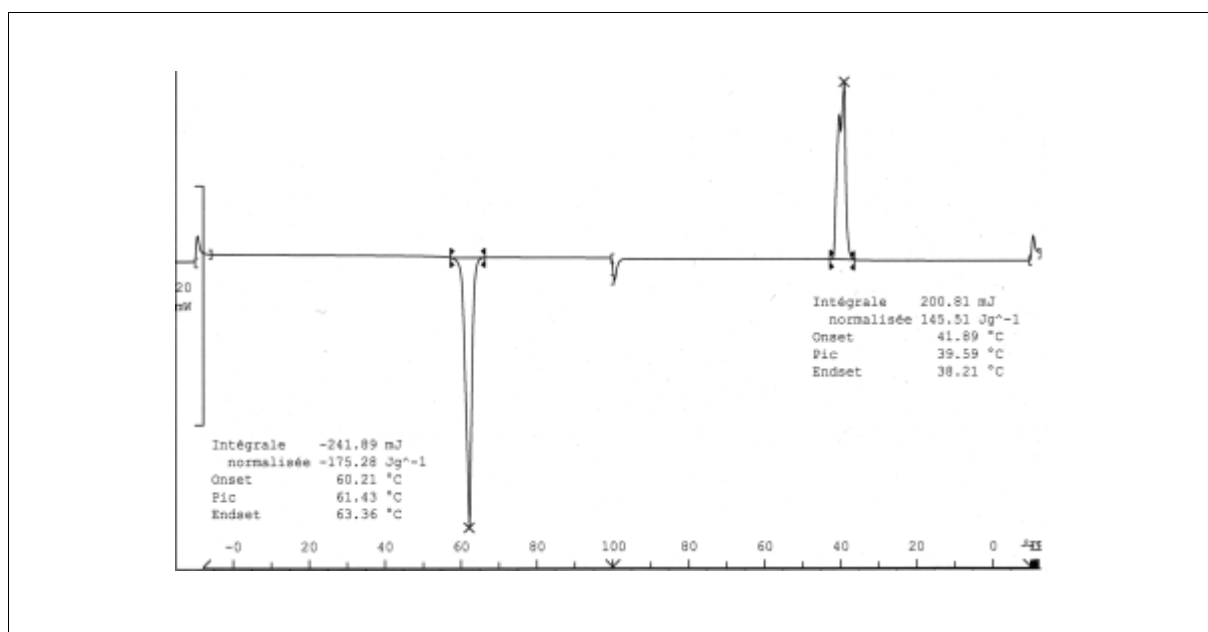
**Figure AIV.1** Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'ABA-C<sub>2</sub> mesuré à température ambiante dans le CDCl<sub>3</sub>. Les trois groupes de protons correspondent aux protons aromatiques (δ entre 6,8 et 7,2 ppm, 4H) aux protons du groupe méthoxy (δ = 3,92 ppm, 3H) et aux protons aliphatiques (δ entre 1,9 et 2,7 ppm, 4H).



**Figure AIV.2** Spectre de masse de l'ABA-C<sub>2</sub>. La masse mesurée correspond à l'ABA-C<sub>2</sub> protoné une seule fois.



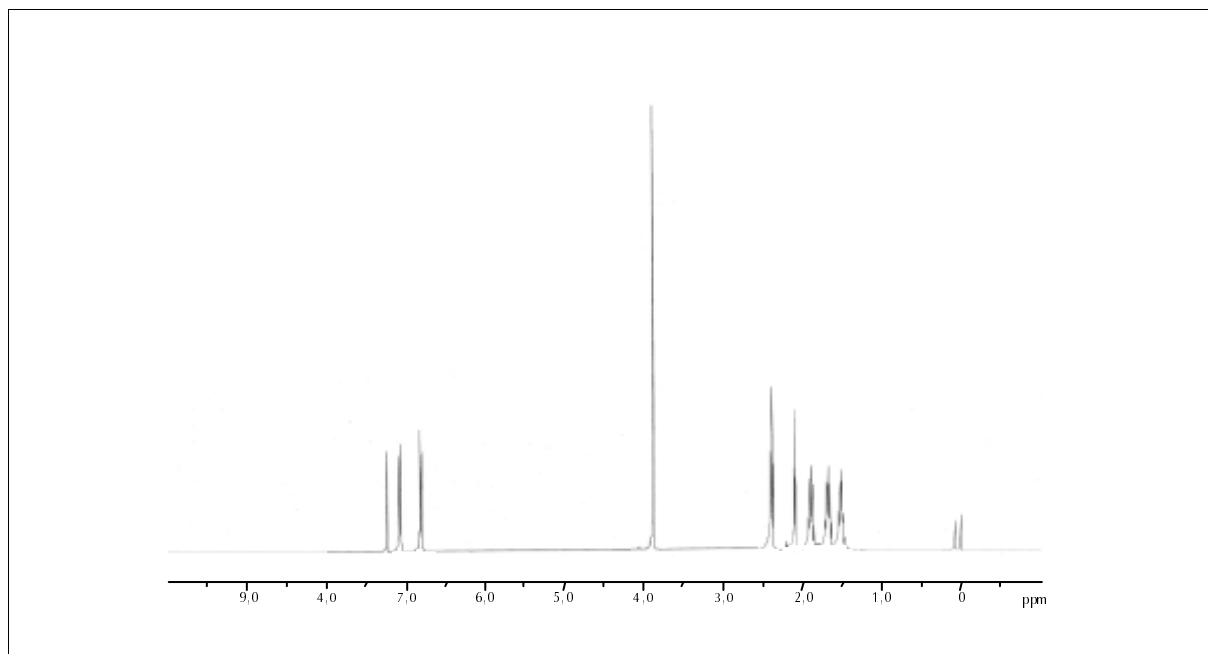
**Figure AIV.3** Spectre HPLC de l'ABA-C<sub>2</sub>. Avec un gradient de 30% à 90% de CH<sub>3</sub>CN en 30 minutes, le temps de rétention de l'ABA-C<sub>2</sub> sur une colonne inverse C<sub>18</sub> est de 10,2 minutes. Sa pureté est plus grande que 98%.



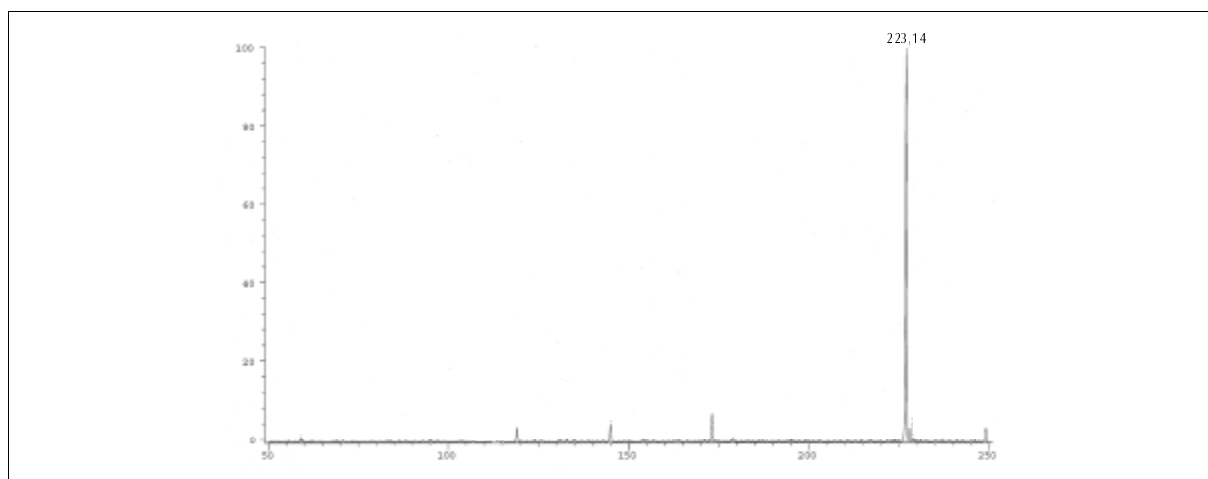
**Figure AIV.4** Spectre DSC de l'ABA-C<sub>2</sub>. En montée en température, la température de fusion est 61°C ± 2°C, la recristallisation se produit à 42°C ± 2°C lors de la descente en température.

## AIV.2 l'acide 6-(4-méthoxyphényl)hexanoïque (ABA-C<sub>5</sub>)

Les caractérisations chimiques de ce premier dérivé de l'acide anisic sont données de la Figure AIV.5 à la Figure AIV.8. Le R<sub>f</sub> de cet acide est de 0,37 avec un éluant eau – CH<sub>3</sub>CN 1 : 1.

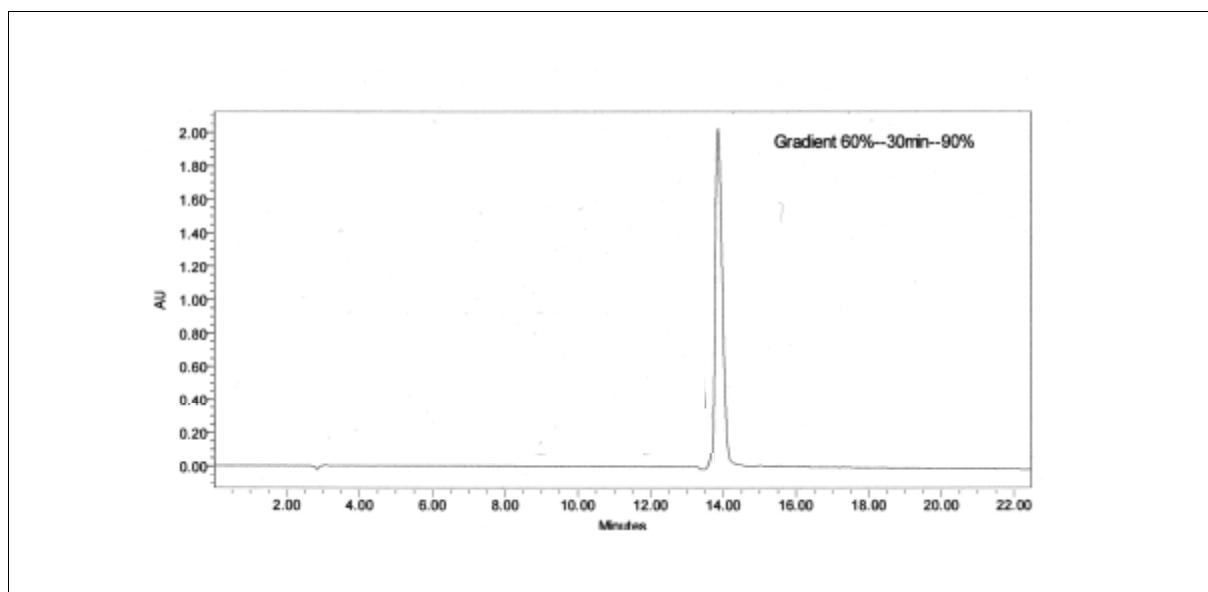


**Figure AIV.5** Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'ABA-C<sub>5</sub> mesuré à température ambiante dans le CDCl<sub>3</sub>. Les trois groupes de protons correspondent aux protons aromatiques ( $\delta$  entre 6,8 et 7,2 ppm, 4H) aux protons du groupe méthoxy ( $\delta = 3,92$  ppm, 3H) et aux protons aliphatiques ( $\delta$  entre 1,5 et 2,6 ppm, 10 H).

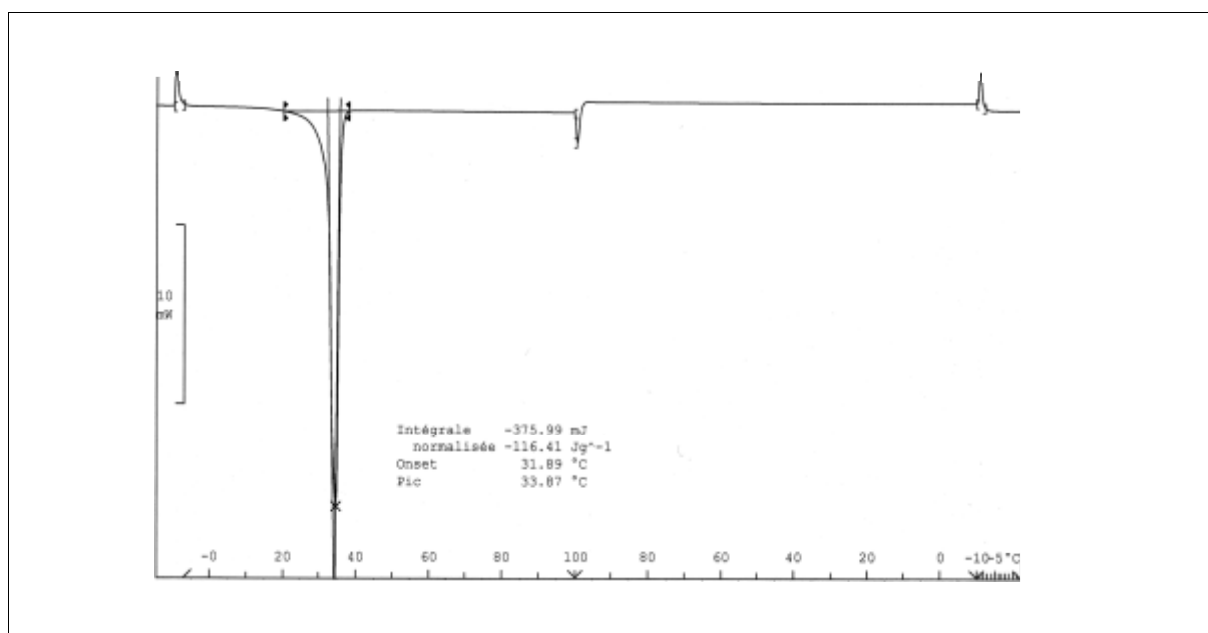


**Figure AIV.6** Spectre de masse de l'ABA-C<sub>5</sub>. La masse mesurée correspond à l'ABA-C<sub>5</sub> protoné une seule fois.





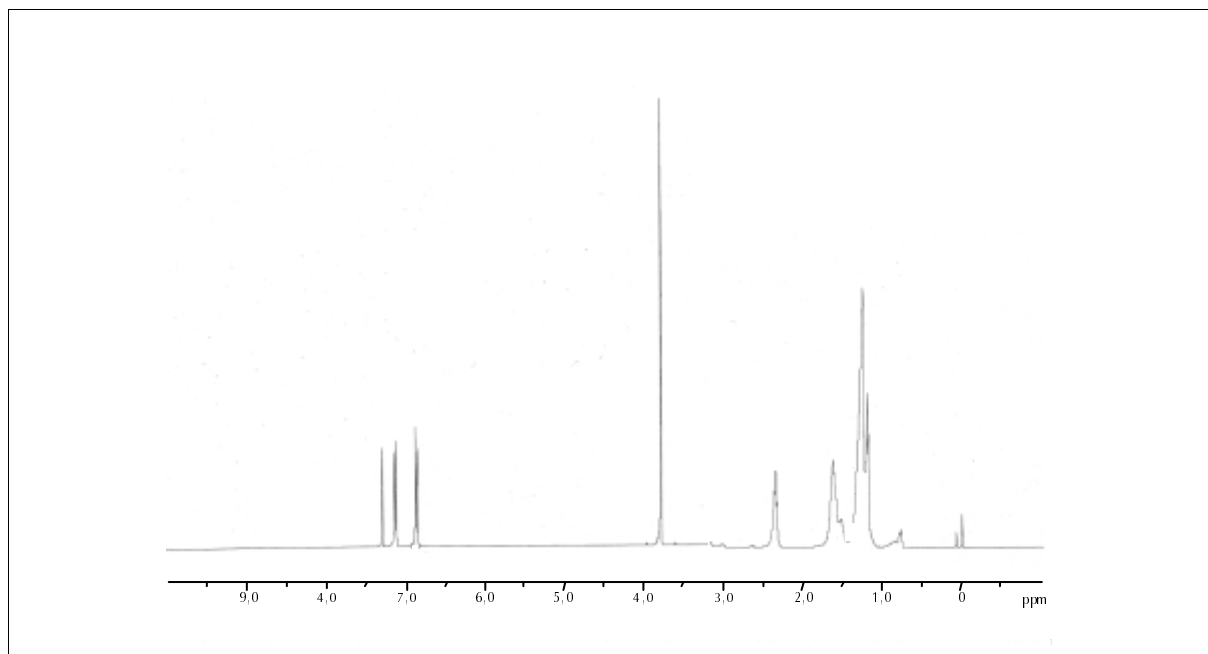
**Figure AIV.7** Spectre HPLC de l'ABA-C<sub>5</sub>. Avec un gradient de 60% à 90% de CH<sub>3</sub>CN en 30 minutes, le temps de rétention de l'ABA-C<sub>5</sub> sur une colonne inverse C<sub>18</sub> est de 14 minutes. Sa pureté est plus grande que 98%.



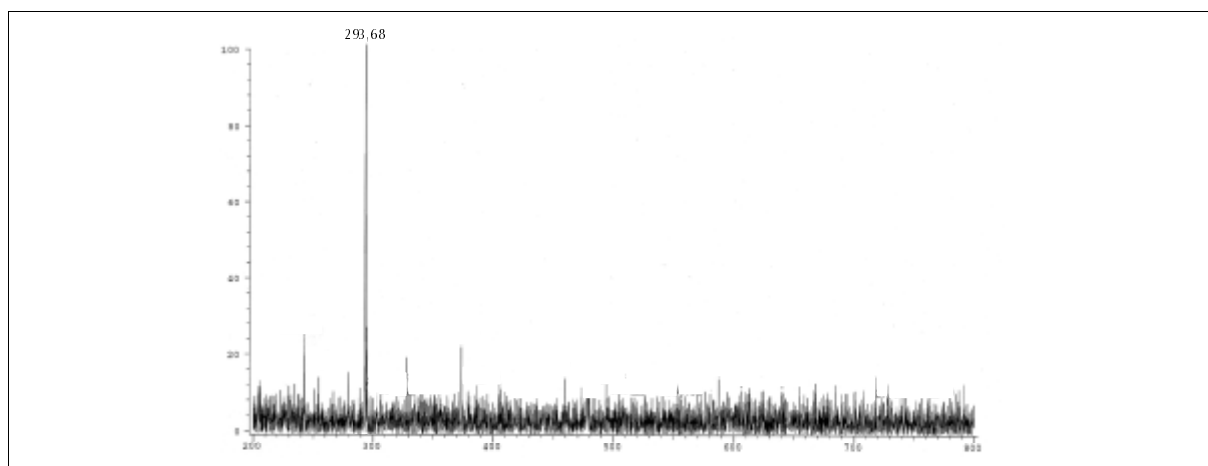
**Figure AIV.8** Spectre DSC de l'ABA-C<sub>5</sub>. En montée en température, la température de fusion est 33°C ± 2°C, la recristallisation ne se produit pas lors de la descente en température.

### AIV.3 l'acide 11-(4-méthoxyphényl)undécanoïque (ABA-C<sub>10</sub>)

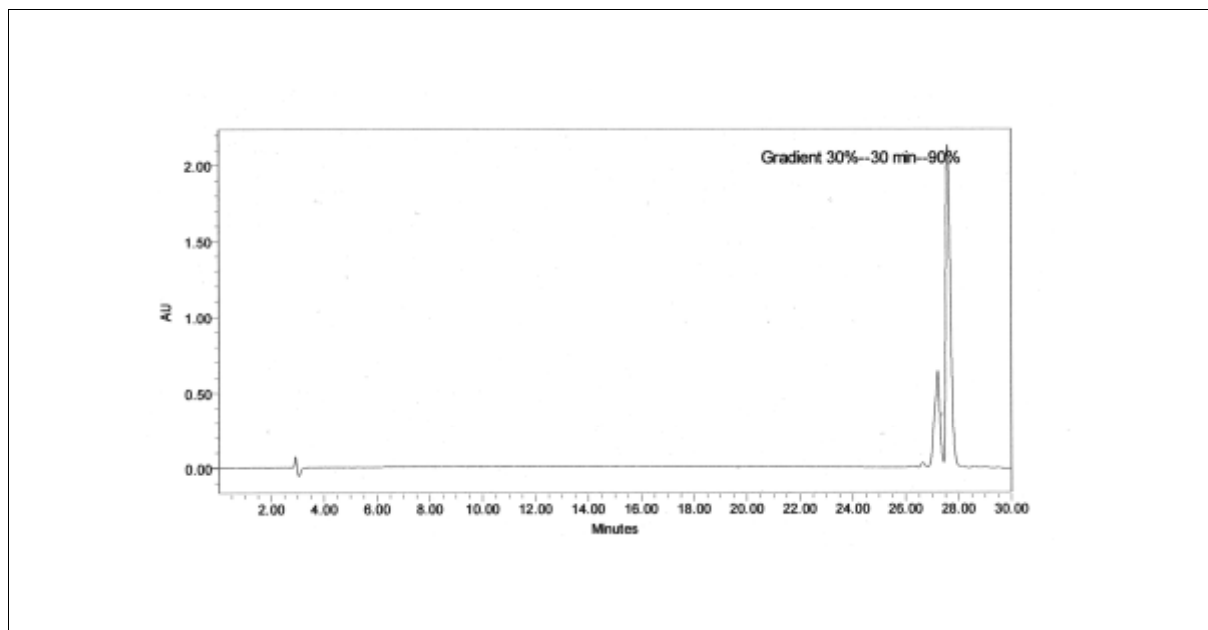
Les caractérisations chimiques de ce premier dérivé de l'acide anisic sont données de la Figure AIV.9 à la Figure AIV.12. Le  $R_f$  de cet acide est de 0,10 avec un éluant eau – CH<sub>3</sub>CN 1 : 1.



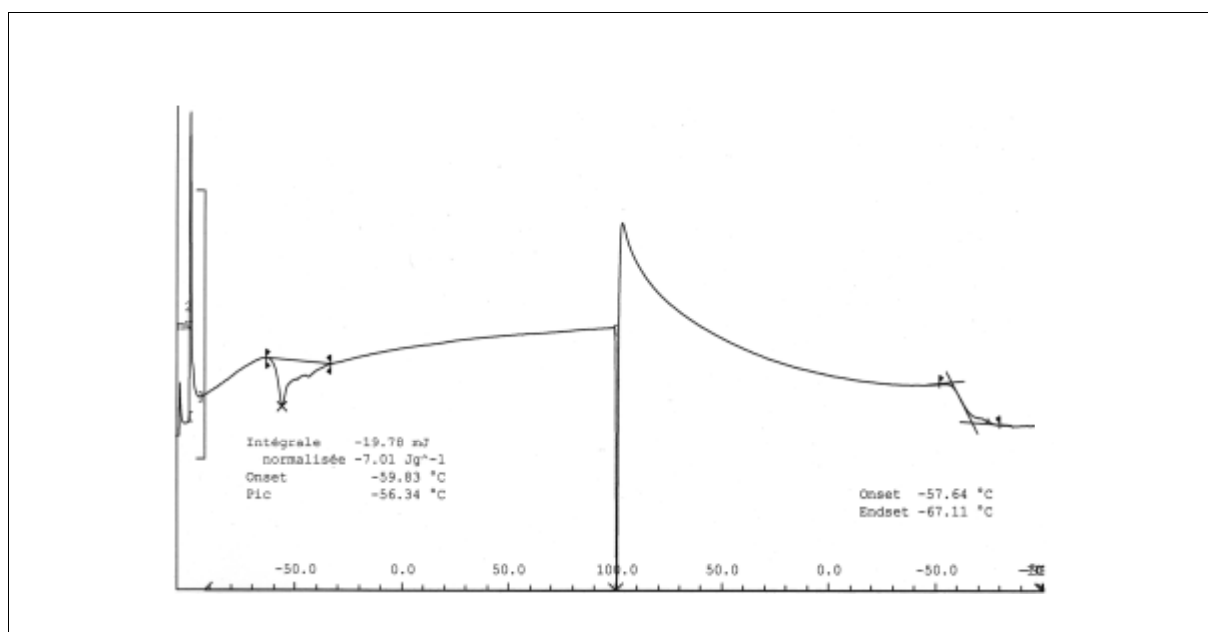
**Figure AIV.9** Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'ABA-C<sub>10</sub> mesuré à température ambiante dans le CDCl<sub>3</sub>. Les trois groupes de protons correspondent aux protons aromatiques ( $\delta$  entre 6,8 et 7,2 ppm, 4H) aux protons du groupe méthoxy ( $\delta$  = 3,92 ppm, 3H) et aux protons aliphatiques ( $\delta$  entre 1,2 et 2,4 ppm, 20H).



**Figure AIV.10** Spectre de masse de l'ABA-C<sub>10</sub>. La masse mesurée correspond à l'ABA-C<sub>10</sub> protoné une seule fois.



**Figure AIV.11** Spectre HPLC de l'ABA-C<sub>10</sub>. Avec un gradient de 30% à 90% de CH<sub>3</sub>CN en 30 minutes, le temps de rétention de l'ABA-C<sub>10</sub> sur une colonne inverse c<sub>18</sub> est de 27,7 minutes. Sa pureté est plus grande que 85%.



**Figure AIV.12** Spectre DSC de l'ABA-C<sub>10</sub>. En montée en température, une transition vitreuse se produit entre -59°C et -35°C, de même, en descente en température, la transition vitreuse se produit entre -57°C et -67°C.



# Curriculum Vitæ

---

## ÉTAT CIVIL

---

<i>Nom</i>	Michel Carrara
<i>Date de naissance</i>	8 janvier 1969
<i>Lieu d'origine</i>	Chavannes-près-Renens (VD)
<i>État civil</i>	Célibataire

## FORMATION

---

1998 – 2002	<b>Thèse de doctorat</b> Département de Physique, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.  Travail de thèse dans le groupe du professeur L. Zuppiroli sous la direction du professeur M. Grätzel : « Couches auto-assemblées comme interfaces des dispositifs électroluminescents organiques ».
1991 – 1997	<b>Diplôme d'ingénieur chimiste</b> Département de Chimie, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.  Travail de diplôme dans le groupe du professeur M. Mutter à l'Université de Lausanne : « Stabilisation du site actif d'une immunoglobuline par immobilisation de sa conformation sur un tripeptide ».
1986 – 1990	Certificat de maturité (type C) & Baccalauréat ès sciences <b>Prix de Philosophie</b> Gymnase du Bugnon, Lausanne.

## ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT

---

1998 – 2002	Assistant pour les travaux pratiques avancés de chimie-physique pour les étudiants de chimie de 3 <sup>ème</sup> année de l'EPFL et ceux de 4 <sup>ème</sup> année de l'UNIL entre 1998 et 2001. Assistant pour les travaux pratiques avancés de chimie-physique pour les étudiants de matériaux de 3 <sup>ème</sup> année de l'EPFL entre 2001 et 2002.
-------------	---

# Liste des publications

---

## PUBLICATIONS

---

### Articles

- Carrara, M. ; Nüesch, F. & Zuppiroli, L. « Carboxylic acid anchoring groups for the construction of self-assembled monolayers on organic device electrodes » *Synth. Met.* 121 (2001) 1633-1634.
- Nüesch, F. ; Carrara, M. ; Schaer, M. ; Romero, D.B. & Zuppiroli, L. « The role of copper phthalocyanine for charge injection into organic light emitting devices » *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 311-317.

### Conférences

- Présentation orale aux 9<sup>èmes</sup> Journées Polymères Conducteurs (JPC '01), Angers, France, du 18 au 21 septembre 2001. « Monocouches auto-assemblées aux électrodes des diodes électroluminescentes organiques », Carrara, M. ; Nüesch, F. & Zuppiroli, L.
- Contribution à la présentation orale à la « 10<sup>th</sup> International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS '01) » aux Diablerets (Suisse) du 4 au 8 septembre 2001 : « Modelling and Engineering the Interfaces of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) », Nüesch, F. ; Carrara, M. ; Tutis, E. ; Bussac, M.-N. & Zuppiroli, L.
- Contribution à la présentation orale à la 17<sup>ème</sup> Réunion Annuelle du Groupe Suisse de Travail Surfaces et Interfaces (SAOG/GSSI) à Fribourg (Suisse) le 25 janvier 2001 : « Self assembled monolayers for organic device electrodes », Nüesch, F. ; Carrara, M. & Zuppiroli, L.
- Contribution à la présentation orale à la « 18<sup>th</sup> European Physical Society Conference (CMD18-2000) » à Montreux (Suisse) du 13 au 17 mars 2000 : « Self-assembled monolayers as interfaces for organic opto-electronic devices », Nüesch, F. ; Carrara, M. & Zuppiroli, L.

### Posters

- Carrara, M. ; Nüesch, F. & Zuppiroli, L. « Solution versus vapour growth of self-assembled monolayers on organic device electrodes », International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS '01), Diablerets, Suisse, du 4 au 8 septembre 2001.

- Nüesch, F. ; Carrara, M. ; Si-Ahmed, L. ; Carrard, M. ; Goncalves-Conto, S. & Zuppiroli, L. « Self-assembled monolayers as interfaces for organic electro-luminescent devices », International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '01), Gastein, Autriche, du 15 au 21 juillet 2000.
- Nüesch, F. ; Carrara, M. ; Romero, D.B. ; Masenelli, B. & Zuppiroli, L. « Chemical issues at the electrode interface of organic devices », European Material Conference (E-MRS 2000), Strasbourg, France, du 30 mai au 2 juin 2000.
- Carrara, M. ; Donzé, N. ; Si-Ahmed, L. & Zuppiroli, L. « Organic light emitting devices », Conference of the Swiss Optics II Priority Program (PPO '99), Neuchâtel, Suisse, du 16 au 17 septembre 1999.
- Si-Ahmed, L. ; Goncalves-Conto, S. ; Carrara, M. ; Adès, D. ; Siove, A. & Zuppiroli, L. « Synthesis and properties of self-assembled monolayers on indium tin oxide electrodes » à l'« International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '98) » à Toulouse (France) juillet 1998.